

**ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY**

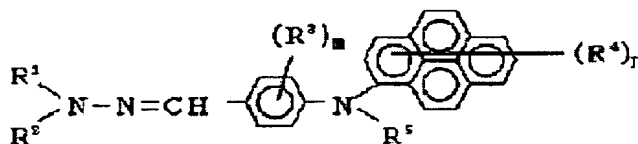
**Patent number:** JP6089040  
**Publication date:** 1994-03-29  
**Inventor:** SHIMADA TOMOYUKI; SASAKI MASAOMI; TANAKA CHIAKI  
**Applicant:** RICOH KK  
**Classification:**  
- international: **G03G5/06; G03G5/06;** (IPC1-7): G03G5/06  
- european:  
**Application number:** JP19920264347 19920907  
**Priority number(s):** JP19920264347 19920907

**Report a data error here**

**Abstract of JP6089040**

**PURPOSE:** To obtain the electrophotographic sensitive body superior in photosensitive characteristics, high in strength against heat or mechanical shock, and producible at low cost.

**CONSTITUTION:** This electrophotographic sensitive body has on a conductive substrate a photosensitive layer containing at least one kind of hydrazone compound represented by formula I in which each of R<1>-R<5> is, independently, H, halogen, cyano, nitro, alkyl, aryl, hydroxy, alkoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, or amino; and m is an integer of 1-4 and n is an integer of 1-9, and when m and n are  $\geq 2$ , each of R<3> and each of R<4> are optionally same as or different from each other.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-89040

(43) 公開日 平成6年(1994)3月29日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

G03G 5/06

識別記号

322

9221-2H

F I

審査請求 未請求 請求項の数2 (全16頁)

(21) 出願番号 特願平4-264347

(22) 出願日 平成4年(1992)9月7日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 島田 知幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 佐々木 正臣

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 田中 千秋

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

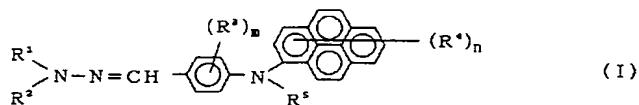
(54) 【発明の名称】 電子写真用感光体

(57) 【要約】

【構成】 下記一般式〔化1〕で表わされるヒドラゾン化合物の少なくとも1種を有効成分として含有する感光

層を導電性支持体上に設けた電子写真感光体。

〔化1〕



(上式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基又はアミノ基を表わし、同一でも異なってもよい。mは1～4、nは

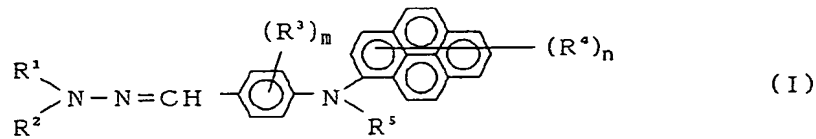
1～9の整数を表わし、2以上の場合、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

【効果】 本発明の感光体は感光特性に優れていると共に熱や機械的の衝撃に対する強度が大で、しかも安価に製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に、下記一般式(Ⅰ)で表わされるヒドラゾン化合物の少なくとも1種を有効成分として含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体。

【化1】



(上式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基又はアミノ基を表わし、同一でも異なってもよい。mは1～4、nは1～9の整数を表わし、2以上の場合、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

【請求項2】 感光層が電荷発生層と電荷搬送層との積層型感光層である請求項1の電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真用感光体に関する、詳しくは感光層中に特定の化合物を含有させた電子写真用感光体に関する。

## 【0002】

【従来技術】 従来、電子写真方式において使用される感光体の光導電性素材として用いられているものにセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機物質がある。ここにいう「電子写真方式」とは、一般に、光導電性の感光体をまず暗所で、例えばコロナ放電によって帯電せしめ、次いで露光し、露光部のみの電荷を選択的に逸散せしめて静電潜像を得、この潜像部を染料、顔料などの着色材と高分子物質などの結合剤とから構成される検電微粒子(トナー)で現像し可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。

【0003】 このような電子写真法において感光体に要求される基本的な特性としては、(1)暗所で適当な電位に帯電できること、(2)暗所において電荷の逸散が少ないこと、(3)光照射によって速やかに電荷を逸散せしめることなどがあげられる。

【0004】 ところで、前記の無機物質はそれぞれが多くの長所をもっていると同時に、さまざまな欠点をもっているのが実状である。例えば、現在広く用いられているセレンは前記(1)～(3)の条件は十分に満足するが、製造する条件がむずかしく、製造コストが高くなり、可撓性がなく、ベルト状に加工することがむずかしく、熱や機械的の衝撃に鋭敏なため取扱いに注意を要するなどの欠点もある。硫化カドミウムや酸化亜鉛は、結合剤としての樹脂に分散させて感光体として用いられているが、平滑性、硬度、引張り強度、耐摩擦性などの機械的な欠点があるためにそのままでは反復して使用する

ことができない。

【0005】 近年、これら無機物質の欠点を排除するためにいろいろな有機物質を用いた電子写真用感光体が提案され、実用に供されているものもある。例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールと2, 4, 7-トリニトロフルオレン-9-オンとからなる感光体(米国特許第3484237号明細書に記載)、ポリ-N-ビニルカルバゾールをピリリウム塩系色素で増感してなる感光体(特公昭48-25658号公報に記載)、有機顔料を主成分とする感光体(特開昭47-37543号公報に記載)、染料と樹脂とからなる共晶錯体を主成分とする感光体(特開昭47-10735号公報に記載)、トリフェニルアミン化合物を色素増感してなる感光体(米国特許第3, 180, 730号)、アミン誘導体を電荷輸送材料として用いる感光体(特開昭57-195254号公報)、ポリ-N-ビニルカルバゾールとアミン誘導体を電荷輸送材料として用いる感光体(特開昭58-11555号公報)、多官能第3アミン化合物なかでもベンジン化合物を光導電材料として用いる感光体(米国特許第3, 265, 496号、特公昭39-11546号公報、特開昭53-27033号公報)などである。これらの感光体は優れた特性を有しており実用的にも価値が高いと思われるものであるが、電子写真法において、感光体に対するいろいろな要求を考慮すると、まだ、これらの要求を十分に満足するものが得られていないのが実状である。

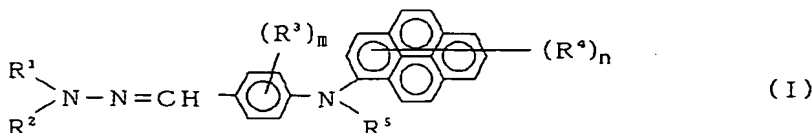
## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、先に述べた従来の感光体のもつ種々の欠点を解消し、電子写真法において要求される条件を十分満足しうる感光体を提供することにある。更に、本発明の他の目的は、製造が容易でかつ比較的安価に行なえ、耐久性にもすぐれた電子写真用感光体を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、導電性支持体上に下記一般式(Ⅰ)(化1)で表わされるヒドラゾン化合物の少なくとも1種を有効成分として含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体が提供される。

## 【化1】

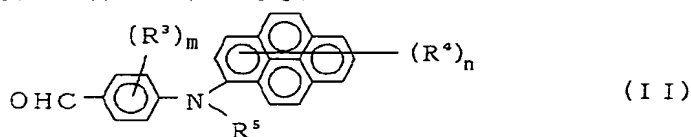


(上式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基又はアミノ基を表わし、同一でも異なってもよい。 $m$ は1~4、 $n$ は1~9の整数を表わし、2以上の場合、 $R^1$ 、 $R^4$ はそれ

ぞれ同一でも異なってもよい。)

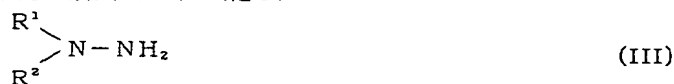
【0008】本発明において感光層に含有させる前記一般式(I)(化1)で表わされるヒドラゾン化合物は例えば一般式(II)(化2)

【化2】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $m$ 及び $n$ は前記と同じ)で示されるアルデヒド化合物と下記一般式(III)(化3)

【化3】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は前記と同じ)で示されるヒドラジン化合物とを反応させることにより製造される。前記製造法で得られる一般式(I)のヒドラゾン化合物を更に詳しく説明する。一般式(I)において $R^1 \sim R^5$ の具体例としてもしくはそれらの置換基として以下のものを挙げる事ができる。

【0009】一般式(I)(化1)において、 $R^1 \sim R^5$ の具体例として、もしくはそれらの置換基として以下のものを挙げる事ができる。

【0010】(1)水素原子(-H)

(2)ハロゲン原子(-X)フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

(3)シアノ基(-CN)

(4)ニトロ基(-NO<sub>2</sub>)

(5)ヒドロキシ基(-OH)

(6)アルキル基(-R<sup>6</sup>)、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>とりわけC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>、さらに好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基はさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基もしくはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルコキシ基で、置換されたフェニル基を含有してもよい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

(7)アルコキシ基(-OR<sup>6</sup>)：R<sup>6</sup>は(6)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

(8)アルキルチオ基(-SR<sup>6</sup>)：R<sup>6</sup>は(6)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、ベンジルチオ基、ヒドロキシエチルチオ基等が挙げられる。

(9)アリール基(-Ar)：炭素環式芳香族基もしくは複素環式芳香族基を表わし、具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、*a**s*-インダセニル基、フルオレニル基、*s*-インダセニル基、アセナフチレニル基、プレイアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニルレニル基、ピレニル基、クリセニル基、及びナフタセニル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、クマリニル基、ベンゾフラニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチオニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、インダゾリル基、ベンゾチアゾ



リル基、ピリダジニル基、シンノリニル基、キナゾリニル基、キノキサリル基、フタラジニル基、フタラジンジオニル基、クロモニル基、ナフトラクトニル基、キノロニル基、 $\alpha$ -スルホ安息香酸イミジル基、マレイン酸イミジル基、ナフタリジニル基、ベンズイミダゾロニル基、ベンズオキサゾロニル基、ベンゾチアゾロニル基、ベンゾチアゾチオニル基、キナゾロニル基、キノキサロニル基、フタラゾニル基、ジオキソピリミジニル基、ピリドニル基、イソキノロニル基、イソキノリル基、イソチアゾリル基、ベンズイソオキサゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、インダゾロニル基、アクリジニル基、アクリドニル基、キナゾリンジオニル基、キノキサリンジオニル基、ベンゾオキサジンジオニル基、ベンゾオキサジニル基、ナフタルイミジル基が挙げられる。またこれらアリール基は (2) ~ (7) で示した置換基を有してもよい。

(10) アリールオキシ基 ( $-OAr$ ) :  $Ar$  は (9) で定義したアリール基を表わす。具体的にはフェノキシ

基、4-メチルフェノキシ基、ナフトキシ基等を挙げることができる。

(11) アリールチオ基 ( $-SAr$ ) :  $Ar$  は (9) で定義したアリール基を表わす。具体的にはフェニルチオ基、ナフチルチル基等を挙げることができる。

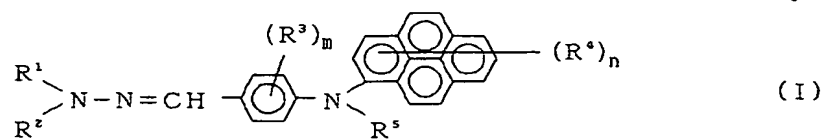
(12) アミノ基 ( $-N(R^1)(R^2)$ ) :  $R^1$ 、 $R^2$  は各々独立に水素原子、(6) で定義したアルキル基、













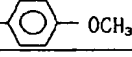

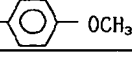




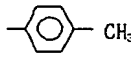
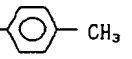

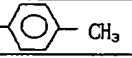

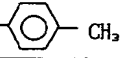


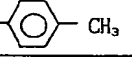


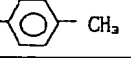
(9) で定義したアリール基を表わし、共同で環を形成してもよい。具体的にはアミノ基、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ジ(p-トリール)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、ホルホリノ基、ユロリジル基等が挙げられる。

【0011】以下に、本発明で用いるヒドラゾン化合物の代表的な具体例を表1に示す。


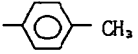

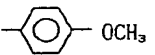
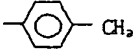
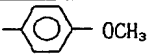
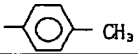


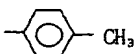
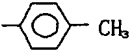
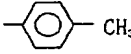

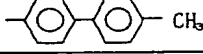

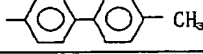


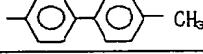


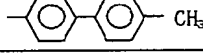

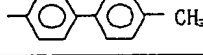

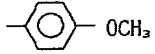
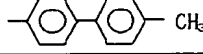
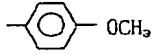
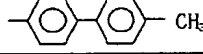


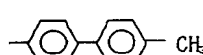
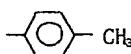
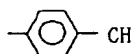
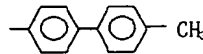
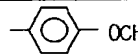

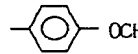


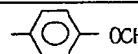


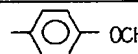
【表-1 (1)】

【化1】


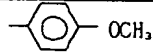

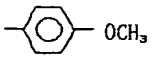
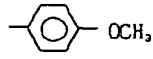
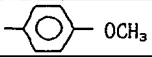
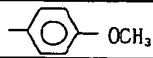


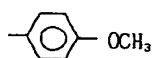
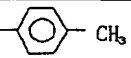
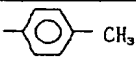
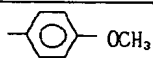







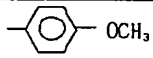
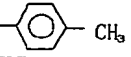
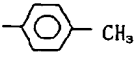
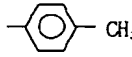

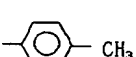
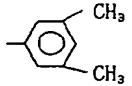

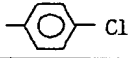

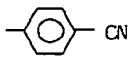

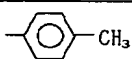


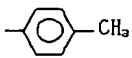


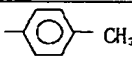


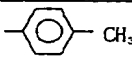

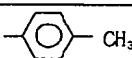
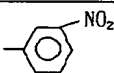



化合物No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	H	
2	-CH <sub>3</sub>		H	H	
3			H	H	
4	-CH <sub>2</sub> - 		H	H	
5	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		H	H	
6	-CH <sub>2</sub> - 		H	H	
7	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	H	
8			H	H	
9			H	H	
10	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	H	
11	-CH <sub>3</sub>		H	H	
12			H	H	
13	-CH <sub>2</sub> - 		H	H	

【表 1 - ( 2 ) 】

化合物No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
14	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		H	H	
15	-CH <sub>2</sub> - 		H	H	
16	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	H	
17			H	H	
18			H	H	
19	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	H	
20	-CH <sub>3</sub>		H	H	
21			H	H	
22	-CH <sub>2</sub> - 		H	H	
23	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		H	H	
24	-CH <sub>2</sub> - 		H	H	
25	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	H	
26			H	H	
27			H	H	
28	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	H	
29	-CH <sub>3</sub>		H	H	
30			H	H	
31	-CH <sub>2</sub> - 		H	H	

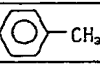



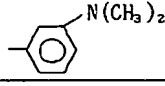
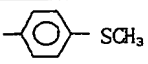
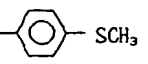
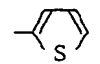


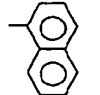


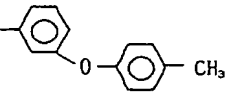


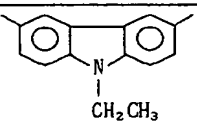
【表 1 - ( 3 ) 】

化合物No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
32	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		H	H	
33	-CH <sub>2</sub> - 		H	H	
34	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	H	
35			H	H	
36			H	H	
37	-CH <sub>3</sub>		3-CH <sub>3</sub>	H	
38			3-CH <sub>3</sub>	H	
39	-CH <sub>2</sub> - 		3-CH <sub>3</sub>	H	
40			3-CH <sub>3</sub>	H	
41			3,5-diCH <sub>3</sub>	H	
42	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	H	
43	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> - 	H	H	
44	-CH <sub>3</sub>		H	6,8-diCH <sub>3</sub>	
45			H	6,8-diCH <sub>3</sub>	
46			H	3,6,8-triCH <sub>3</sub>	
47			H	7-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	
48	-CH <sub>3</sub>		H	7-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	
49			H	7-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-CH <sub>3</sub>

【表 1 - ( 4 ) 】

13

14

化合物No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
50	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -  -CH <sub>3</sub>	H	7-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	
51			H	7-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	
52			H	H	
53			H	H	
54			H	H	
55			H	H	

【0012】本発明の感光体は、上記のようなヒドラゾン化合物の1種又は2種以上を感光層2（2'、2''、2'''又は2''''）に含有させたものであるが、これらヒドラゾン化合物の応用の仕方によって図1、図2、図3、図4あるいは図5に示したごとくに用いることができる。

【0013】図1における感光体は導電性支持体1上にヒドラゾン化合物、増感染料および結合剤（結着樹脂）よりなる感光層2が設けられたものである。ここでのヒドラゾン化合物は光導電性物質として作用し、光減衰に必要な電荷担体の生成および移動はヒドラゾン化合物を介して行なわれる。しかしながら、ヒドラゾン化合物は光の可視領域においてほとんど吸収を有していないので、可視光で画像を形成する目的のためには可視領域に吸収を有する増感染料を添加して増感する必要がある。

【0014】図2における感光体は、導電性支持体1上に電荷発生物質3をヒドラゾン化合物と結合剤とからなる電荷搬送媒体4の中に分散せしめた感光層2'が設けられたものである。ここでのヒドラゾン化合物は結合剤（又は、結合剤及び可塑剤）とともに電荷搬送媒体を形成し、一方、電荷発生物質3（無機又は有機顔料のような電荷発生物質）が電荷担体を発生する。この場合、電荷搬送媒体4は主として電荷発生物質3が発生する電荷担体を受入れ、これを搬送する作用を担当している。そして、この感光体にあつては電荷発生物質とヒドラゾン化合物とが、たがいに、主として可視領域において吸収波長領域が重ならないというのが基本的条件である。これは、電荷発生物質3に電荷担体を効率よく発生させるためには電荷発生物質表面まで、光を透過させる必要があるからである。一般式（1）で表わされるヒドラゾン化合物は可視領域にほとんど吸収がなく、一般に可視領域の光線を吸収し、電荷担体を発生する電荷発生物質3

と組合わせた場合、特に有効に電荷搬送物質として働くのがその特長である。

【0015】図3における感光体は、導電性支持体1上に電荷発生物質3を主体とする電荷発生層5と、ヒドラゾン化合物を含有する電荷搬送層4との積層からなる感光層2''が設けられたものである。この感光体では、電荷搬送層4を透過した光が電荷発生層5に到達し、その領域で電荷担体の発生が起こり、一方、電荷搬送層4は電荷担体の注入を受け、その搬送を行なうもので、光減衰に必要な電荷担体の発生は、電荷発生物質3で行なわれ、また電荷担体の搬送は、電荷搬送層4（主としてヒドラゾン化合物が働く）で行なわれる。こうした機構は図2に示した感光体においてした説明と同様である。

【0016】図4における感光体は第3の電荷発生層5とヒドラゾン化合物を含有する電荷搬送層4の積層順を逆にしたものであり、その電荷担体の発生及び搬送の機構は上記の説明と同様にできる。この場合機械的強度を考慮し第5の様に電荷発生層5の上に保護層6を設けることもできる。

【0017】実際に本発明感光体を作製するには、図1に示した感光体であれば、結合剤を溶かした溶液にヒドラゾン化合物の1種又は2種以上を溶解し、更にこれに増感染料を加えた液をつくり、これを導電性支持体1上に塗布し乾燥して感光層2を形成すればよい。

【0018】感光層の厚さは3～50μm、好ましくは5～20μmが適当である。感光層2に占めるヒドラゾン化合物の量は30～70重量%、好ましくは約50重量%であり、また、感光層2に占める増感染料の量は0.1～5重量%、好ましくは0.5～3重量%である。増感染料としては、プリリアントグリーン、ピクトリアブルーB、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アシッドバイオレット6Bのようなトリアリー

ルメタン染料、ローダミンB、ローダミン6G、ローダミンGエキストラ、エオシンS、エリトロシン、ローズベンガル、フルオレセインのようなキサンテン染料、メチレンブルーのようなチアジン染料、シアニンのようなシアニン染料、2, 6-ジフェニル-4-(N, N-ジメチルアミノフェニル) チアピリリウムパークロレート、ベンゾピリリウム塩(特公昭48-25658号公報に記載)などのピリリウム染料などが挙げられる。なお、これらの増感染料は単独で用いられても2種以上が併用されてもよい。

【0019】また、図2に示した感光体を作製するには、1種又は2種以上のヒドラゾン化合物と結合剤とを溶解した溶液に電荷発生物質3の微粒子を分散せしめ、これを導電性支持体1上に塗布し乾燥して感光層2'を形成すればよい。

【0020】感光層2'の厚さは3~50 $\mu$ m、好ましくは5~20 $\mu$ mが適当である。感光層2'に占めるヒドラゾン化合物の量は10~95重量%、好ましくは30~90重量%であり、また、感光層2'に占める電荷発生物質3の量は0.1~50重量%、好ましくは1~20重量%である。電荷発生物質3としては、例えばセレン、セレン-テルル、硫化カドミウム、硫化カドミウム-セレン、 $\alpha$ -シリコンなどの無機顔料、有機顔料としては例えばシーアイピグメントブルー25(カラーインデックスCI 21180)、シーアイピグメントレッド41(CI 21200)、シーアイアシッドレッド52(CI 45100)、シーアイベーシックレッド3(CI 45210)、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-95033号公報に記載)、ジスチリルベンゼン骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-133445号公報)、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-132347号公報に記載)、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-21728号公報に記載)、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-12742号公報に記載)、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-22834号公報に記載)、ビスチルベン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-17733号公報に記載)、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-2129号公報に記載)、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-14967号公報に記載)などのアゾ顔料、例えばシーアイピグメントブルー16(CI 74100)などのフタロシアニン系顔料、例えばシーアイバットブラウン5(CI 73410)、シーアイバットダイ(CI 73030)などのインジゴ系顔料、アルゴスカーレットB(バイエル社製)、インダンスレンスカーレットR(バイエル社製)などのペリレン系顔料などが挙げられる。なお、これらの電荷発生物質は単独で用いられても2種以上が併用されてもよい。

【0021】更に、図3に示した感光体は作製するには、導電性支持体1以上に電荷発生物質を真空蒸着するか或いは、電荷発生物質の微粒子3を必要によって結合剤を溶解した適当な溶媒中に分散した分散液を塗布し乾燥するかして、更に必要であればバフ研磨などの方法によって表面仕上げ、膜厚調整などを行って電荷発生層5を形成し、この上に1種又は2種以上のヒドラゾン化合物と結合剤とを溶解した溶液を塗布し乾燥して電荷搬送層4を形成すればよい。なお、ここで電荷発生層5の形成に用いられる電荷発生物質は前記の感光層2'の説明においてしたのと同じものである。

【0022】電荷発生層5の厚さは5 $\mu$ m以下、好ましくは2 $\mu$ m以下であり、電荷搬送層4の厚さは3~50 $\mu$ m、好ましくは5~20 $\mu$ mが適当である。電荷発生層5が電荷発生層物質の微粒子3を結合剤中に分散させたタイプのものにあつては、電荷発生物質の微粒子3の電荷発生層5に占める割合は10~95重量%、好ましくは50~90重量%程度である。また、電荷搬送層4に占める化合物の量は10~95重量%、好ましくは30~90重量%である。図4に示した感光体を作成するには、導電性支持体1上にヒドラゾン化合物と結合剤とを溶解した溶液を塗布し、乾燥して電荷搬送層4を形成したのち、この電荷搬送層の上に電荷発生層物質の微粒子を、必要によって結合剤を溶解した溶媒中に分散した分散液をスプレー塗工等の方法で塗布乾燥して電荷発生層5を形成すればよい。電荷発生層あるいは電荷搬送層の量比は図3で説明した内容と同様である。このようにして得られた感光体の電荷発生層5の上に更に適当な樹脂溶液をスプレー塗工等の方法により保護層6を形成することにより図5に示す感光体を作成できる。ここで用いる樹脂としては、後記する結合剤が使用できる。

【0023】なお、これらのいずれの感光体製造においては導電性支持体1に、アルミニウムなどの金属板又は金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフィルム、あるいは導電処理を施した紙などが用いられる。また、結合剤としては、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネートなどの縮合樹脂や、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドのようなビニル重合体などが用いられるが、絶縁性でかつ接着性のある樹脂はすべて使用できる。必要により可塑剤が結合剤に加えられるが、そうした可塑剤としてはハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレートなどが例示できる。

【0024】更に、以上のようにして得られる感光体には、導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接着層又はバリヤ層を設けることができる。これらの層に用いられる材料としては、ポリアミド、ニトロセルロース、酸化アルミニウムなどであり、また膜厚は1 $\mu$ m以下が

好ましい。本発明の感光体を用いて複写を行なうには、感光面に帯電、露光を施した後、現像を行ない、必要によって、紙などへ転写を行なう。本発明の感光体は感度が高く、また可撓性に富むなどの優れた利点を有している。

# 【 0 0 2 5 】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。なお、下記実施例において部はすべて重量部である。

【 0 0 2 6 】〔化合物具体例 No. ( 3 ) の合成例〕 N - フェニル - N - ( 1 - ピレニル ) - 4 - アミノベンズアルデヒド 1. 9 9 g ( 5. 0 0 m m o l )、1, 1 - ジフェニルヒドラジン 1. 1 1 g ( 6. 0 0 m m o l ) を 1, 4 - ジオキサンに溶解し、これに濃塩酸 ( 3 6 % ) を 0. 5 m l 加え室温で 2 時間、更に 6 0 ~ 7 5 ° C で 1 8 時間攪拌した。内容物を氷水にあげこれをトルエンにて抽出した。トルエン層を飽和炭酸水素ナトリウム水、及び水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥し、更に減圧濃縮して暗赤色油状物を得た。これをシリカゲルカラムクロマト処理〔溶離液トルエン / n - ヘキサン ( 1 / 1 ) v o l 混合溶媒〕し、酢酸エチル / エタノール混合溶媒にて再結晶し黄色板状晶のヒドラゾン化合物 ( 化合物 No. 3 ) を 0. 5 8 g ( 収率 2 1 % ) 得た。融点は 1 7 2. 0 ~ 1 7 7. 0 ° C であった。元素分析値は C, H, N として下記の通りであった。

	C %	H %	N %
実測値	87.49	5.10	7.35
計算値	87.36	5.19	7.45

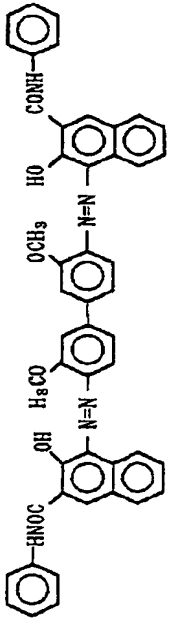
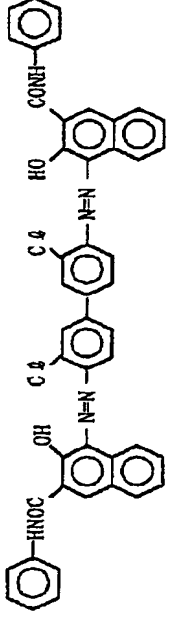
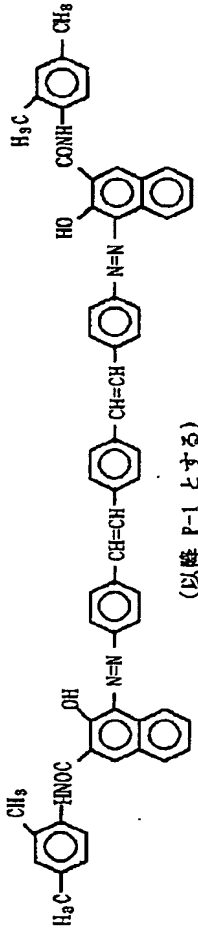
# 【 0 0 2 7 】 実施例 1

電荷発生物質としてダイアンプルー ( シーアイビグメントブルー 2 5、C I 2 1 1 8 0 ) 7 6 部、ポリエステル樹脂 ( バイロン 2 0 0、( 株 ) 東洋紡績製 ) の 2 % テトラヒドロフラン溶液 1 2 6 0 部およびテトラヒドロフラン 3 7 0 0 部をボールミル中で粉碎混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着したポリエステルベースよりなる導電性支持体のアルミニウム面上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥して厚さ約 1 μ m の電荷発生層を形成した。一方、電荷搬送物質としては化合物具体例 No. 3 のヒドラゾン化合物 2 部、ポリカーボネート樹脂 ( パンライト K 1 3 0 0、( 株 ) 帝人製 ) 2 部およびテトラヒドロフラン 1 6 部を混合溶解して溶液とした後、これを前記電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、8 0 ° C で 2 分間、ついで 1 2 0 ° C で 5 分間乾燥して厚さ約 2 0 μ m の電荷搬送層を形成せしめて感光体 No. 1 を作成した。

# 【 0 0 2 8 】 実施例 2 ~ 2 1

電荷発生物質および電荷搬送物質 ( ヒドラゾン化合物 ) を表 2 に示したものに代えた以外は実施例 1 とまったく同様にして感光体 No. 2 ~ 2 1 を作成した。

# 【 表 2 - ( 1 ) 】

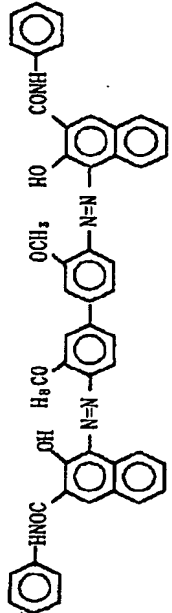
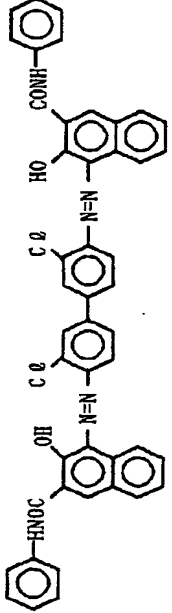
感光体No.	電 荷 発 生 物 質	電荷搬送物質 (ヒドラゾン化合物No.)
1		3
2		3
3	 <p>(以 降 P-1 とする)</p>	3

【表 2 - ( 2 ) 】



4		3
5	<p>(以降 P-3 とする)</p>	3
6	<p>(以降 P-3 とする)</p>	3
7	β 型 銅 フ タ ロ シ ア ニ ン	3

【表 2 - ( 3 ) 】

8		1 2
9		1 2
10	P - 1	1 2
11	P - 2	1 2
12	P - 3	1 2
13	P - 1	2 0
14	P - 2	2 0
15	P - 3	2 0

【表 2 - ( 4 ) 】

16	P - 1	5
17	P - 2	5
18	P - 3	5
19	P - 1	46
20	P - 2	46
21	P - 3	46

【 0 0 2 9 】 実施例 2 2

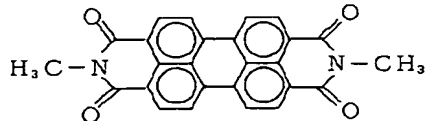
1  $\mu$ m に真空蒸着して電荷発生層を形成せしめた。次いで No. 3 のヒドラゾン化合物 2 部、ポリエステル樹脂

(デュボン社製ポリエステルアドヒーシブ 4 9 0 0 0) 3 部およびテトラヒドロフラン 4 5 部を混合、溶解して電荷搬送層形成液をつくり、これを上記の電荷発生層(セレン蒸着層)上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥した後、減圧下で乾燥して厚さ約 1 0  $\mu$ m の電荷搬送層を形成せしめて、本発明の感光体 No. 2 2 を得た。

#### 【 0 0 3 0 】 実施例 2 3

セレンの代りにペリレン系顔料

#### 【 化 4 】



を用いて電荷発生層(但し、厚さは約 0. 6  $\mu$ m)を形成し、かつ電荷搬送物質としてヒドラゾン化合物 No. 3 を用いた以外は実施例 2 2 とまったく同様にして感光体 No. 2 3 を作成した。

#### 【 0 0 3 1 】 実施例 2 4

ダイアンプルー(実施例 1 で用いたものと同じ) 1 部に 20 テトラヒドロフラン 1 5 8 部を加えた混合物をボールミル中で粉碎、混合した後、これに No. 3 のヒドラゾン化合物 1 2 部、ポリエステル樹脂(デュボン社製ポリエステルアドヒーシブ 4 9 0 0 0) 1 8 部を加えて、さらに混合して得た感光層形成液を、アルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、1 0 0  $^{\circ}$ C で 3 0 分間乾燥して厚さ約 1 6  $\mu$ m の感光層を形成せしめて、本発明の感光体 No. 2 4 を作成した。

#### 【 0 0 3 2 】 実施例 2 5

アルミニウム蒸着したポリエステルフィルム基板上に、実施例 1 で用いた電荷搬送層塗工液を実施例 1 と同様に

してブレード塗工し、ついで乾燥して厚さ約 2 0  $\mu$ m の電荷搬送層を形成した。ビスアゾ顔料(P-2) 1 3. 5 部、ポリビニルブチラール(商品名:XYHLユニオンカーバイトプラスチック社製) 5. 4 部、THF 6 8 0 部及びエチルセロソルブ 1 0 2 0 部をボールミル中で粉碎混合した後、エチルセロソルブ 1 7 0 0 部を加え攪拌混合して電荷発生層用塗工液を得た。この塗工液を上記の電荷搬送層の上にスプレー塗工し、1 0 0  $^{\circ}$ C で 1 0 分間乾燥して厚さ約 0. 2  $\mu$ m の電荷発生層を形成した。さらにこの電荷発生層の上にポリアミド樹脂(商品名:CM-8 0 0 0、東レ製)のメタノール/n-ブタノール溶液をスプレー塗工し 1 2 0  $^{\circ}$ C で 3 0 分間乾燥して厚さ約 0. 5  $\mu$ m の保護層を形成せしめて感光体 No. 2 5 を作成した。

【 0 0 3 3 】 かくしてつくられた感光体 No. 1 ~ 2 5 について、市販の静電複写紙試験装置(KK川口電機製作所製SP428型)を用いて-6KV又は+6KVのコロナ放電を20秒間行って帯電せしめた後、20秒間暗所に放置し、その時の表面電位V<sub>po</sub>(ボルト)を測定し、ついでタングステンランプ光を、感光体表面の照度が4.5ルクスになるよう照射してその表面電位がV<sub>po</sub>の1/2になる迄の時間(秒)を求め、露光量E1/2(ルクス・秒)を算出した。その結果を表3に示す。

【 0 0 3 4 】 また、以上の各感光体を市販の電子写真複写機を用いて帯電せしめた後、原図を介して光照射を行って静電潜像を形成せしめ、乾式現像剤を用いて現像し、得られた画像(トナー画像)を普通紙上に静電転写し、定着したところ、鮮明な転写画像が得られた。現像剤として湿式現像剤を用いた場合も同様に鮮明な転写画像が得られた。

【 表 3 - ( 1 ) 】

感光体 No.	V <sub>po</sub> (ボルト)	E1/2(ルクス・秒)
1	- 1 2 1 8	1. 3 6
2	- 1 3 1 5	1. 3 0
3	- 1 2 0 1	0. 9 7
4	- 1 0 9 5	1. 2 0
5	- 1 1 4 7	0. 9 5
6	- 9 6 4	0. 4 8

7	- 4 5 2	0. 4 1
8	- 1 3 1 0	1. 2 9
9	- 1 2 5 6	1. 2 2
1 0	- 1 3 5 1	0. 9 6
1 1	- 1 1 2 3	0. 9 0
1 2	- 9 2 1	0. 3 9

【表 3 - ( 2 ) 】

感光体No.	V <sub>p</sub> o (ボルト)	E1/2(ルックス・秒)
1 3	- 1 2 5 1	0. 9 3
1 4	- 1 0 5 1	0. 9 2
1 5	- 9 1 1	0. 4 4
1 6	- 1 0 9 6	1. 1 5
1 7	- 1 1 1 2	1. 1 7
1 8	- 1 0 6 7	0. 5 6
1 9	- 1 3 2 1	0. 9 9
2 0	- 1 2 9 6	0. 9 8
2 1	- 1 0 2 1	0. 4 5
2 2	- 1 4 5 6	1. 2 2
2 3	- 8 6 4	1. 3 8
2 4	+ 1 5 1 1	1. 4 2

【表 3 - ( 3 ) 】

2 5	+ 1 2 0 7	0. 9 7
-----	-----------	--------

【 0 0 3 5 】

【効 果】本発明の感光体は感光特性に優れていることは勿論のこと、熱や機械的の衝撃に対する強度が大で、しかも安価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明にかかわる電子写真感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。

【図 2】本発明にかかわる電子写真感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。

50 【図 3】本発明にかかわる電子写真感光体の厚さ方向に

拡大した断面図である。

【図 4】 本発明にかかわる電子写真感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。

【図 5】 本発明にかかわる電子写真感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。

【符号の説明】

1 … 導電性支持体

2, 2', 2'', 2''', 2'''' … 感光層

3 … 電荷発生物質

4 … 電荷搬送媒体又は電荷搬送層

5 … 電荷発生層

6 … 保護層

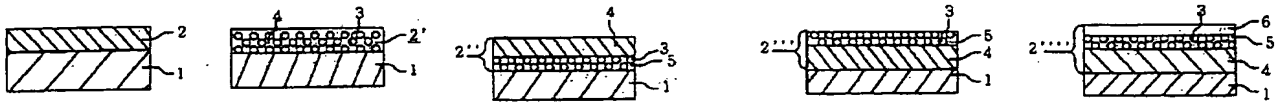
【図 1】

【図 2】

【図 3】

【図 4】

【図 5】



(19) World Intellectual Property  
Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
29 September 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 2005/090512 A1**

(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: **C09K 11/06**

(21) International Application Number:  
PCT/KR2005/000794

(22) International Filing Date: 18 March 2005 (18.03.2005)

(25) Filing Language: Korean

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
10-2004-0018877 19 March 2004 (19.03.2004) KR  
10-2004-0116388  
30 December 2004 (30.12.2004) KR

(71) Applicant: **LG CHEM, LTD.** [KR/KR]; LG Twin Tower,  
20, Yoido-dong, Youngdungpo-gu, Seoul 150-721 (KR).

(72) Inventors: **KIM, Ji-Eun**; 7-403, LG Chemical Apartment,  
Doryong-dong, 381-42, Yuseong-gu, Daejeon 305-340 (KR). **LEE, Jae-Chol**; 8-107, LG Chemical  
Apartment, Doryong-dong, 381-42, Yuseong-gu, Daejeon 305-340 (KR). **KIM, Kong-Kyeom**; 107-703,  
Expo Apartment, Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-761 (KR). **BAE, Jae-Soon**; 106-305, Expo Apartment,  
Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-761 (KR). **JANG, Jun-Gi**; 403-1202, Hyundai 1-cha  
Apartment, Yullyang-dong, Sangdang-gu, Cheongju-si,

Chungcheongbuk-do 360-210 (KR). **JEON, Sang-Young**;  
125-187, Gunja-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-839 (KR). **KANG, Min-Soo**; 114-1407, Hanmaul Apartment, Song-  
gang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-503 (KR). **CHO, Wook-Dong**; 107-1006, Expo Apartment, 464-1, Jeon-  
min-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-761 (KR). **JEON, Byung-Sun**; 1006, Taeyeong Apartment, Sillim5-dong,  
Gwanak-gu, Seoul 151-708 (KR). **KIM, Yeon-Hwan**;  
1603-905, Munchon Maeul 16-danji Apartment, Juyeop  
2-dong, Ilsan-gu, Goyang-si, Gyeonggi-do 411-751 (KR).

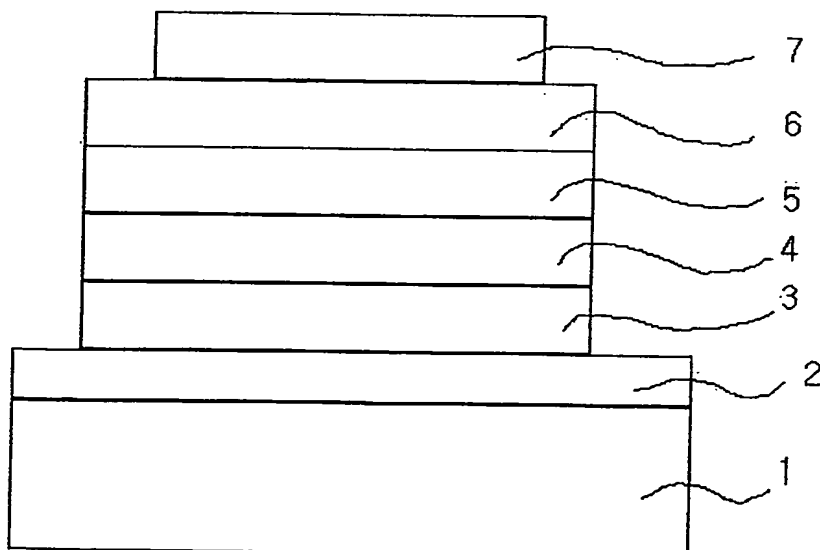
(74) Agent: **KIM, Seong-Ki**; 14F., Kukdong Building, 60-1,  
Chungmuro3-ka, Chung-ku, Seoul 100-705 (KR).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every  
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every  
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,

[Continued on next page]

(54) Title: NEW MATERIALS FOR INJECTING OR TRANSPORTING HOLES AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE  
DEVICES USING THE SAME



(57) Abstract: The present  
invention relates to a novel  
compound that can significantly  
improve the lifespan, efficiency and  
thermal stability of an organic light  
emitting device, and to an organic  
electroluminescence device or light  
emitting device comprising the  
compound in an organic compound  
layer is also disclosed.



SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

**Published:**

— *with international search report*

**NEW MATERIALS FOR INJECTING OR TRANSPORTING HOLES AND  
ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES USING THE SAME**

**Technical Field**

5           The present invention relates to a novel compound  
that can greatly improve lifespan, efficiency and  
thermal stability of organic light emitting devices, and  
to an organic light emitting device comprising the same  
compound in an organic compound layer.

10

**Background Art**

          In the era of advanced information technology of  
the 21<sup>st</sup> century, a great deal of information should be  
obtained promptly with ease, and thus an importance of  
15 the high performance flat panel display for multimedia  
increases. Although liquid crystal displays (LCDs) have  
played the main part of flat panel displays up to now,  
many attempts are made to develop novel flat panel  
displays that are cost-efficient, show excellent  
20 performance and are differentiated from liquid crystal  
displays all over the world. Organic electroluminescence  
(EL) devices or organic light emitting devices that are  
expected to play an important role as advanced flat  
panel displays have advantages of lower drive voltage,  
25 higher response rate, higher efficiency and wider view  
angle, compared to liquid crystal displays. In addition,  
because displays using organic electroluminescence  
phenomenon permit a total module thickness of 2 mm or  
less and can be manufactured on plastic substrates  
30 having a thickness of 0.3 mm or less, it is possible to  
meet the trend of thinning and downsizing of displays.  
Moreover, organic electroluminescence displays have an



additional advantage in that they are produced at a lower cost compared to liquid crystal displays.

Organic light emitting devices are based on the mechanism wherein electrons and holes injected to an organic film formed of organic compounds through an anode and a cathode form excitons when they are recombined and then light having a certain wavelength is emitted from the excitons. In 1965, Pope et al. found electroluminescence in an anthracene single crystal for the first time. Following this, in 1987, Tang et al. in Kodak Co. found that an organic light emitting device formed of organic materials with a structure having separate functional laminated layers, i.e., a hole transport layer and light emitting layer laminated to each other, can provide a high luminance of 1000 cd/m<sup>2</sup> or higher even under a low voltage of 10V or less. After those findings, organic light emitting devices has been a matter of great interest in the field of display technology (Tang, C.W.; Vanslyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913). Such organic light emitting devices are classified into those using fluorescence and those using phosphorescence capable of providing a high efficiency of up to three times of the fluorescence-based efficiency. Alternatively, such organic light emitting devices may be classified according to molecular weights of the organic materials forming organic light emitting devices, i.e., those prepared by a low-molecular weight method wherein a device is formed by using a vacuum sublimation process and those prepared by a high-molecular weight method wherein a device is formed by using solution processes such as a spin coating, ink jet printing or roll coating process.

As shown in FIG. 1, a conventional organic light emitting device includes an anode, a hole injection layer that accepts holes from the anode, a hole transport layer that transports holes, a light emitting  
5 layer in which holes and electrons are recombined to emit light, an electron transport layer that accepts electrons from a cathode and transport them to the light emitting layer, and a cathode. The above thin film layers are formed by a vacuum deposition process. The  
10 reason for manufacturing organic light emitting devices having a multilayered thin film structure is as follows. It is possible to transport holes and electrons to a light emitting layer more efficiently when a suitable hole transport layer and electron transport layer are  
15 used, because the moving rate of holes is significantly higher than that of electrons in organic materials. Additionally, it is possible to increase luminous efficiency when hole density is balanced with electron density in a light emitting layer.

20 Hereinafter, a conventional organic light emitting device will be explained referring to FIG. 1.

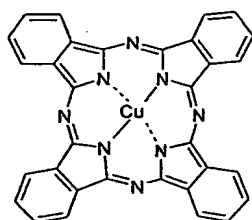
A substrate 1 is the support for an organic light emitting device and may be formed of a silicone wafer, quartz or glass plate, metal plate, plastic film or  
25 sheet, etc. Preferably, glass plates or transparent plates made of synthetic resins such as polyester, polymethacrylate or polysulfone are used.

A first electrode (anode) 2 is disposed on the substrate 1. The anode serves to inject holes to a hole  
30 injection layer 3 and may be formed of metals such as aluminum, gold, silver, nickel, palladium or platinum, metal oxides such as indium-tin oxides or indium-zinc

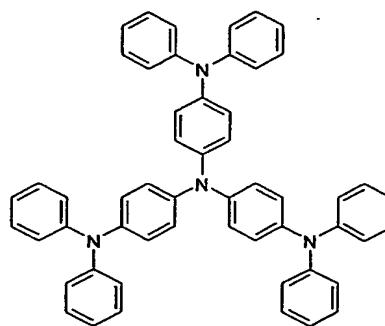
oxides, halogenated metals, carbon black, or conductive polymers such as poly(3-methylthiophene), polypyrrole or polyaniline.

The hole injection layer 3 is disposed on the anode 2. Materials used in the hole injection layer have to provide high efficiency of hole injection from the anode and have to transport the injected holes efficiently. In this regard, the materials should have low ionization potential, high transparency to visible light and excellent stability to holes.

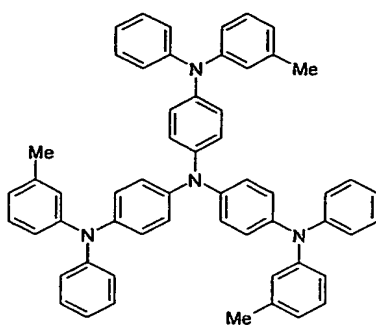
Materials for the hole injection layer include compounds that have excellent thermal stability while maintaining a stable interface with the anode. Typical examples of the materials include copper phthalocyanine (CuPc), which is a porphyrin-copper complex disclosed in US Patent No. 4,356,429 by Kodak, Co. Because CuPc is the most stable compound for use in a hole injection layer, it has been used widely. However, it shows an absorption band at the blue and red zones, and thus has problems when manufacturing full-color display devices. Recently, starburst-like aromatic aryl amine compounds having no absorption band at the blue zone are known (US Patent No. 5,256,945 and Japanese Laid-Open Patent No. 1999-219788, and see the following formulae 4-12). Particularly, among the starburst-like amines having no absorption band at the blue zone, compounds represented by the following formulae 8-12 having a glass transition temperature of 100°C or higher and excellent stability are used.



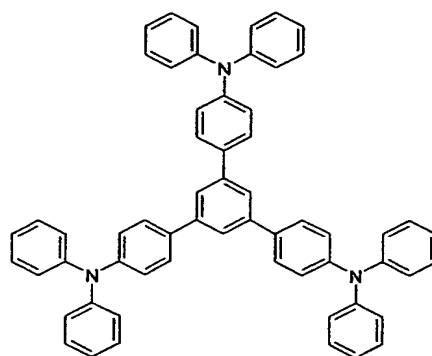
CuPc



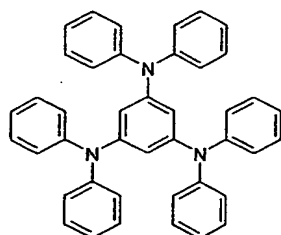
formula 4



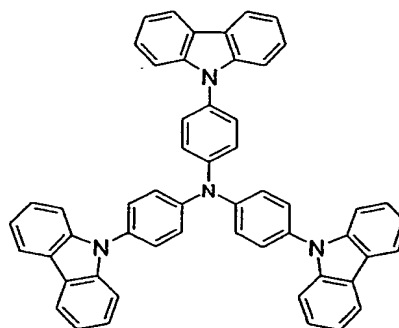
formula 5



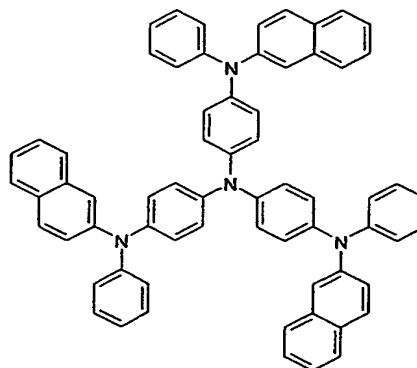
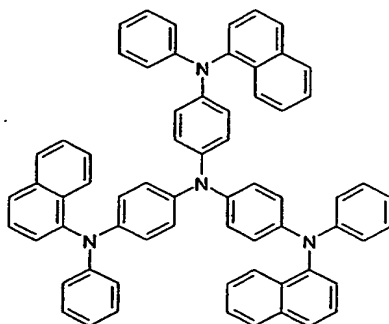
formula 6



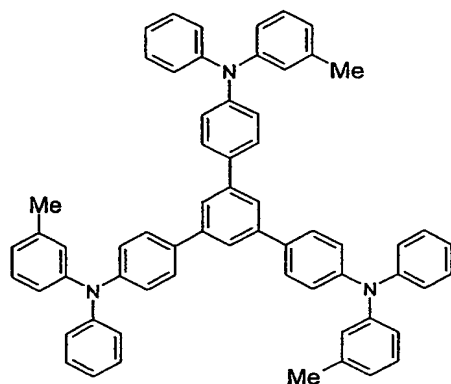
formula 7



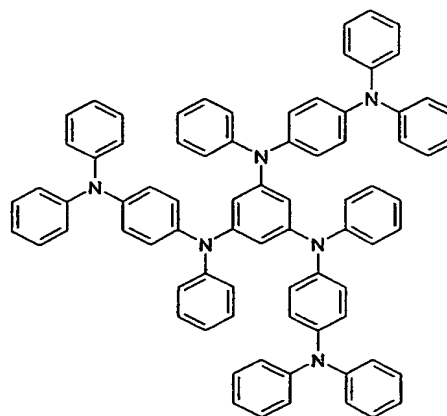
formula 8



formula 9



formula 10

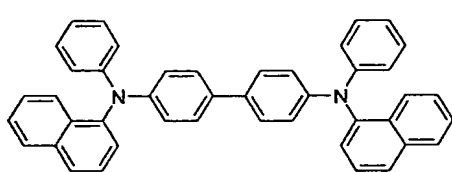


formula 11

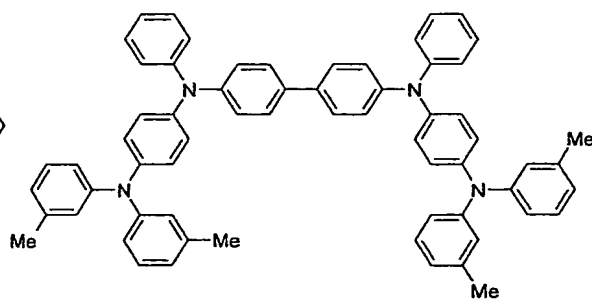
formula 12

5 Recently, many hole injection materials having a higher glass transition temperature and more improved thermal stability have been reported. Most of them are compounds derived from NPB of Kodak, Co. and are represented by the following formulae 13-17 (see,

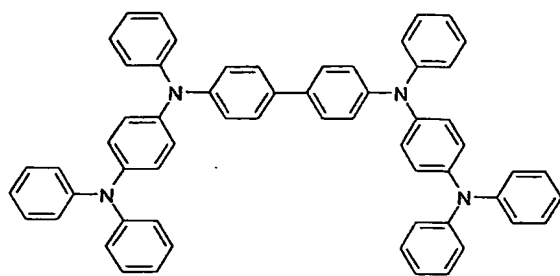
10 Japanese Laid-Open Patent No. Hei9-301934 and US Patent Nos. 6,334,283 and 6,541,129).



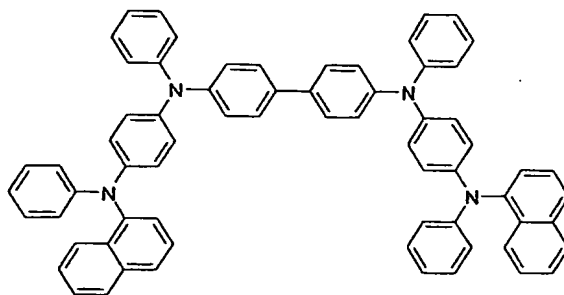
NPB



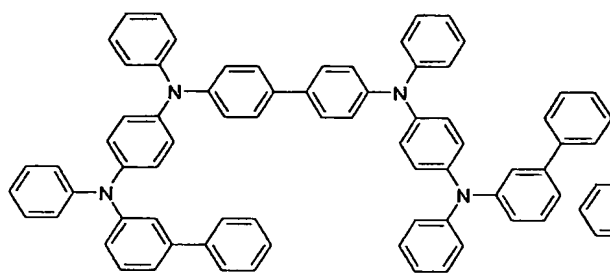
formula 13



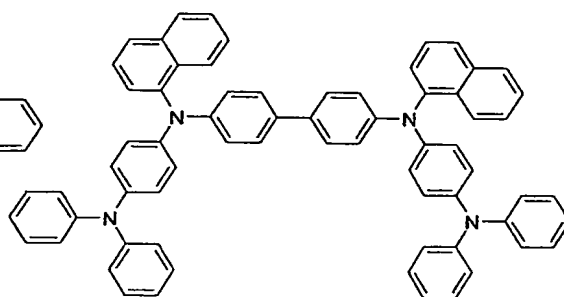
formula 14



formula 15



formula 16

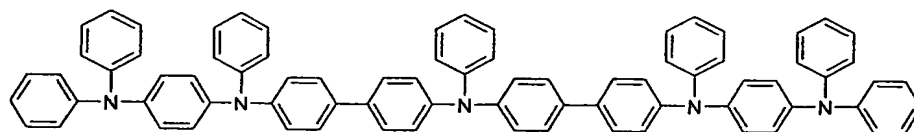


formula 17

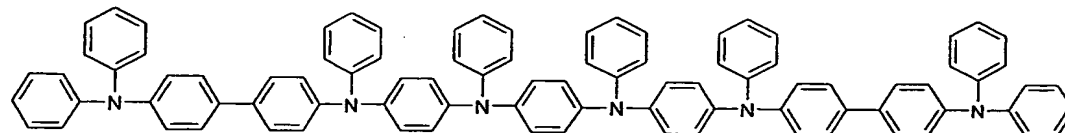
5

Additionally, Japanese Laid-Open Patent No. 2003-238501 discloses aromatic oligoamine derivatives having at least five nitrogen atoms in one molecule (formulae 18 and 19).

10



formula 18



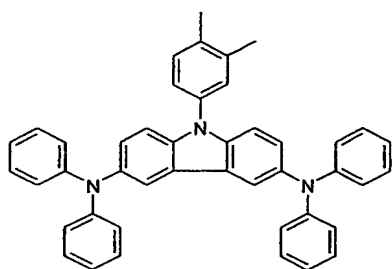
formula 19

15

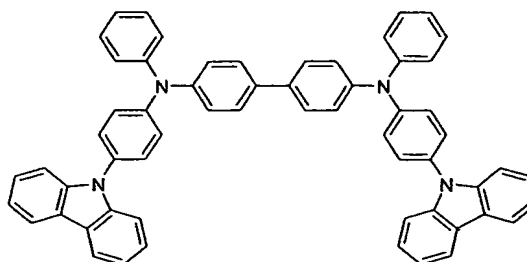
Further, more recently, Japanese Laid-Open Patent

No. 2003-317966 and US Patent No. 6,660,410 disclose a carbazole group-containing material (formula 20), which is specifically used as host forming a light emitting layer in an organic light emitting device using phosphorescence and is claimed to improve the lifespan of an organic light emitting device compared to conventionally known CBP (carbazole biphenyl). Other compounds used in a hole injection layer are represented by the following formulae 21-27.

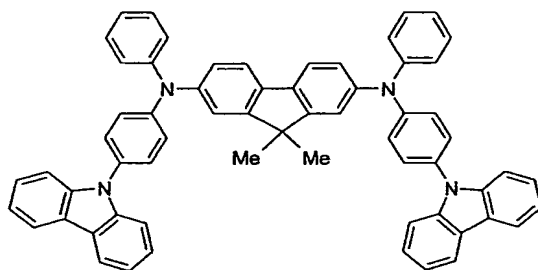
10



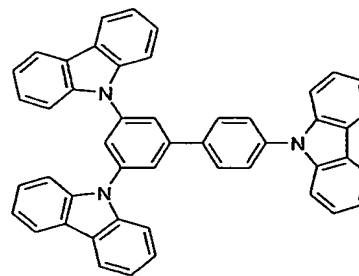
formula 20



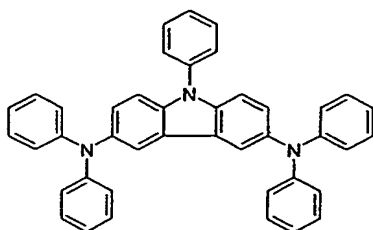
formula 21



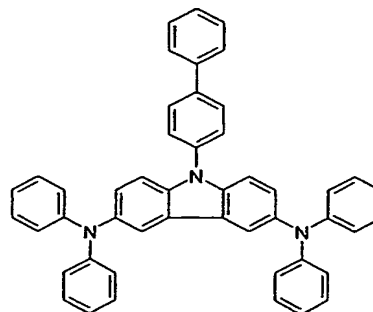
formula 22



formula 23

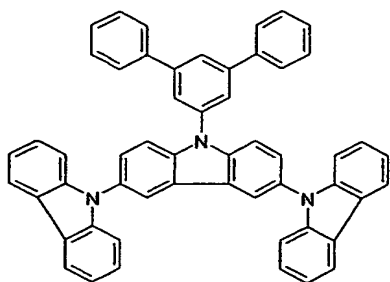


formula 24

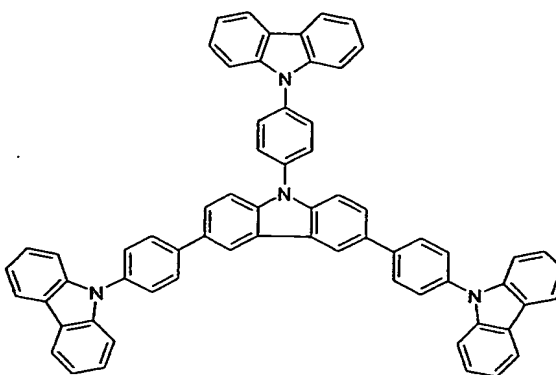


formula 25

15



formula 26



formula 27

A hole transport layer 4 is disposed on the hole  
 5 injection layer 3. The hole transport layer serves to  
 accept holes from the hole injection layer and transport  
 them to an organic light emitting layer 5 disposed  
 thereon. The hole transport layer has high hole  
 transportability and stability to holes. It also serves  
 10 as a barrier to protect electrons. In addition to the  
 above-mentioned basic requirements, when it is used in  
 display devices for cars, for example, it is preferable  
 that the materials for a hole transport layer have an  
 improved heat resistance and a glass transition  
 15 temperature( $T_g$ ) of  $80^{\circ}\text{C}$  or higher. Materials satisfying  
 such requirements include NPB, spiro-arylamine  
 compounds, perylene-arylamine compounds,  
 azacycloheptatriene compounds, bis(diphenylvinylphenyl)  
 anthracene, silicon germanium oxide compounds, silicon-  
 20 containing arylamine compounds, or the like.

Meanwhile, as an important organic single  
 molecules for a hole transport layer, there is arylamine  
 compounds having high hole transport rate and excellent  
 electrical stability. In order to improve thermal  
 25 stability of arylamine compounds, hole transport



materials into which a naphthyl substituent or spiro group is introduced are reported (see, US Patent Nos. 5,554,459 and 5,840,217). In the beginning, N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-diamine (TPD) is frequently used as organic hole transport material. However, because TPD is unstable at a temperature of 60°C or higher, N-naphthyl-N-phenyl-1,1'-diphenyl-4,4'-diamine (NPD) based materials or amine compounds substituted with a greater number of aromatic groups that have a higher glass transition temperature are used at the present time. Particularly, organic single molecules for use in a hole transport layer should have high hole transport rate. Additionally, because a hole transport layer is in contact with a light emitting layer and forms an interface therebetween, organic single materials for a hole transport layer should have an adequate ionization potential value of between that of a hole injection layer and that of a light emitting layer so as to inhibit the generation of excitons at the interface between hole transport layer and light emitting layer. Further, the organic single materials for a hole transport layer are required to control the electrons transported from the light emitting layer.

25       An organic light emitting layer 5 is disposed on the hole transport layer 4. The organic light emitting layer, which serves to emit lights by the recombination of holes and electrons injected from the anode and cathode, respectively, is formed of materials having high quantum efficiency.

30       Organic single molecules for use in a light emitting layer where light emission is accomplished by

the recombination of holes and electrons are classified functionally into host materials and guest materials. In general, host materials or guest materials can accomplish light emission when used alone. However, host materials are doped with guest materials in order to solve the problems of low efficiency and luminance and the problem of self-packing of the same molecules that causes the excimer characteristics to come out in addition to the unique characteristics of each molecule.

More particularly, as green light emitting layer, 8-hydroxyquinoline aluminum salt (Alq3) is uniquely used and may be doped with high-quantum efficiency materials such as quinacridone or C545t so as to increase luminous efficiency. Organic materials for a blue light emitting layer have problems in that they have low melting points and low luminous stability at the initial time and that they have poor lifespan, compared to Alq3 as green light emitting material. Additionally, because most materials for a blue light emitting layer represent a light blue color rather than pure blue color, they are not suitable for full-color version displays, and so, they are also doped with perylene or distryl amines (DSA) to increase luminous efficiency. Typical organic materials for a blue light emitting layer include aromatic hydrocarbons, spiro-type compounds, aluminum-containing organometallic compounds, heterocyclic compounds having an imidazole group, fused aromatic compounds, as disclosed in US Patent Nos. 5,516,577, 5,366,811, 5,840,217, 5,150,006 and 5,645,948. Meanwhile, in the case of a red light emitting layer, a large amount of green light emitting material doped with a small amount of red light emitting material is used due to the characteristically narrow

band gap of red light emission. However, such materials have structural problems disturbing the improvement of lifespan.

An electron transport layer 6 is disposed on the organic light emitting layer 5. In the electron transport layer 6, such materials as having high electron injection efficiency from a cathode 7 (a second electrode) and capable of transporting the injected electrons efficiently are used. For satisfying this, the materials should have high electron affinity and electron moving rate and excellent stability to electrons. Materials that meet the above requirements include: aromatic compounds such as tetraphenylbutadiene (Japanese Laid-Open Patent No. Sho57-51781), metal complexes such as 8-hydroxyquinoline aluminum (Japanese Laid-Open Patent No. Sho59-194393), metal complexes of 10-hydroxybenzo[h]quinoline (Japanese Laid-Open Patent No. Hei6-322362), cyclopentadiene derivatives (Japanese Laid-Open Patent No. Hei2-289675), bisstyrylbenzene derivatives (Japanese Laid-Open Patent Nos. Hei1-245087 and Hei2-222484), perylene derivatives (Japanese Laid-Open Patent Nos. Hei2-189890 and Hei3-791), p-phenylene derivatives (Japanese Laid-Open Patent Nos. Hei3-33183 and Hei11-345686), oxazole derivatives, or the like.

Additionally, preferred organic single molecules for use in an electron transport layer include organometal complexes having relatively high stability to electrons and high electron moving rate. Particularly, it is reported that Alq3 is the most preferred, because it has excellent stability and high electron affinity. In addition to the above-mentioned materials, other electron transport materials known to

one skilled in the art include Flavon or silol series available from Chisso Corporation.

There is no especially preferred candidate other than the above materials for use in the electron  
5 transport layer. Generally, electron transport materials are used in the form of a mixture with metals for use in cathodes. Otherwise, inorganic materials such as lithium fluoride (LiF) may be used.

The cathode 7 serves to inject electrons to the  
10 organic light emitting layer 5. As materials for the cathode, the materials used in the anode 2 may be used. However, it is preferable to use metals having low work function in order to inject electrons more efficiently. Particular examples of the metals include lithium,  
15 cesium, sodium, tin, magnesium, indium, calcium, aluminum, etc., and alloys thereof.

However, the organic electroluminescence display device using organic single molecules suitable for each of the layers forming the device generally has short  
20 life span and has problems that it provides poor shelf durability and reliability. It is thought that such problems result from physical, chemical, photochemical and electrochemical changes in organic materials, oxidation of cathode, interlayer separation, and  
25 melting, crystallization and pyrolysis of organic compounds.

#### **Brief Description of the Drawings**

FIG. 1 is a sectional view showing the structure  
30 of a conventional organic electroluminescence device.

<Brief description of indication numbers>

- 1: substrate
- 2: anode
- 3: hole injection layer
- 4: hole transport layer
- 5 5: organic light emitting layer
- 6: electron transport layer
- 7: cathode

#### Disclosure of the Invention

10 As described above, conventional hole injection materials including organometal complexes such as CuPC, arylamine compounds and carbazole group-containing materials have problems in that they have a difficulty in realizing full color and show poor stability.

15 The present inventors have synthesized novel organic compounds containing a carbazole group, represented by the following formula 1. And They have found that the above novel compounds can provide significantly improved efficiency, lifespan and thermal  
20 stability of an organic light emitting device, when used as hole injection and transport materials. The present invention is based on such findings.

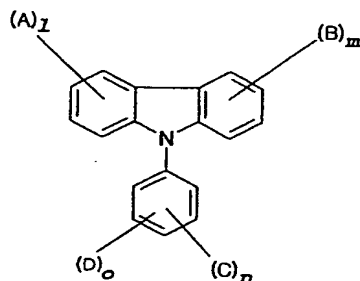
As described above, it is possible to realize desired color in an organic electroluminescence device  
25 by modifying the structure of a suitable organic single molecule. In this regard, various high-efficiency organic electroluminescence devices are provided by using host-guest systems. However, such devices show insufficient luminance characteristics, lifespan and  
30 durability for practical use. Therefore, the present invention has been made in view of the above-mentioned problems. It is an object of the present invention to

provide a novel material for hole injection and hole transport layer, which can improve luminous efficiency, stability and lifespan of an organic electroluminescence device, and to provide an organic electroluminescence device using the same material.

It is another object of the present invention to provide a material having high glass transition temperature, excellent thermal stability and sublimation property needed for vacuum vapor deposition processes.

According to an aspect of the present invention, there are provided an organic compound represented by the following formula 1 and an organic electroluminescence device comprising the same compound in an organic compound layer:

【formula 1】



wherein A is  $-\text{[R1}-\overset{\text{R2}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{]}$  or  $-\text{[R1}-\overset{\text{R2}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{Ar}-\text{]}$ ;

B is  $-\text{[R3}-\overset{\text{R4}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{]}$  or  $-\text{[R3}-\overset{\text{R4}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{Ar}-\text{]}$ ;

C is  $-\text{[R5}-\overset{\text{R6}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{]}$  or  $-\text{[R5}-\overset{\text{R6}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{Ar}-\text{]}$ ;

D is H,  $-\text{[R7}-\overset{\text{R8}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{]}$  or  $-\text{[R9}-\overset{\text{R10}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{Ar}-\text{]}$ .

In the above formula, R1 to R10 are the same or different, and preferably each comprises, only once or

repeatedly at least two times, at least one selected from the group consisting of a hydrogen atom; aliphatic hydrocarbon having 1-20 carbon atoms; aromatic hydrocarbon non-substituted or substituted with a nitro,  
5 nitrile, halogen, alkyl, alkoxy or amino group; silicon group having an aromatic substituent; heterocyclic aromatic hydrocarbon non-substituted or substituted with a nitro, nitrile, halogen, alkyl, alkoxy or amino group; thiophene group substituted with a C1-C20 hydrocarbon or  
10 C6-C24 aromatic hydrocarbon; and a boron group substituted with an aromatic hydrocarbon, and

Ar is an aromatic hydrocarbon non-substituted or substituted with a nitro, nitrile, halogen, alkyl, alkoxy or amino group.

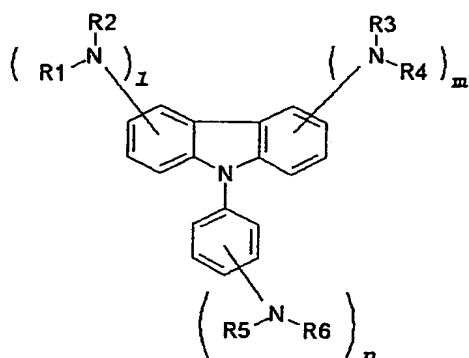
15 In the above formula, each of l, m and n is an integer of 1 or more and o is an integer of 0 or more, preferably, l, m and n represent 1 at the same time, and o is 0, with the proviso that the compound represented by formula 1 wherein R1, R2, R3, R4, R5 and R6 represent  
20 hydrogen atoms simultaneously and D is also a hydrogen atom is excluded.

The above aromatic hydrocarbon includes monocyclic aromatic rings such as phenyl, biphenyl and terphenyl and multicyclic aromatic rings such as naphthyl,  
25 anthracenyl, phenanthracene, pyrenyl and perylenyl or the like. Additionally, the above heteroaromatic hydrocarbon includes thiophene, furan, pyrrole, imidazole, thiazole, oxazole, oxadiazole, thiadiazole, triazole, pyridyl, pyridazyl, pyrazine, quinoline,  
30 isoquinoline, etc.

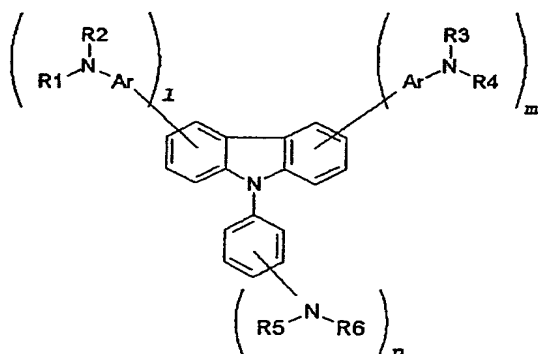
Preferably, the compound represented by the above formula 1 may be a compound represented by any one

formula selected from the following formulae 2a-2e:

【formula 2a】

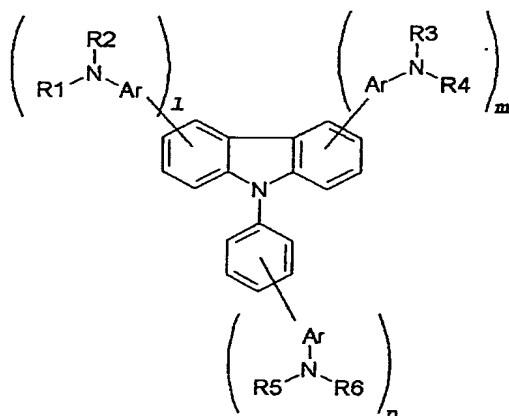


【formula 2b】



5

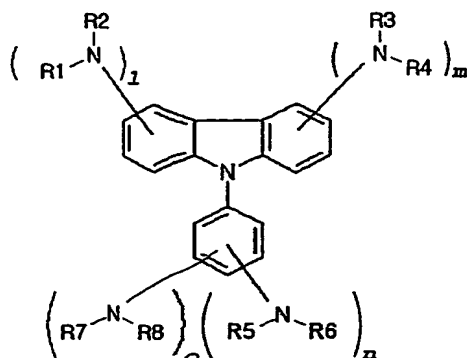
【formula 2c】



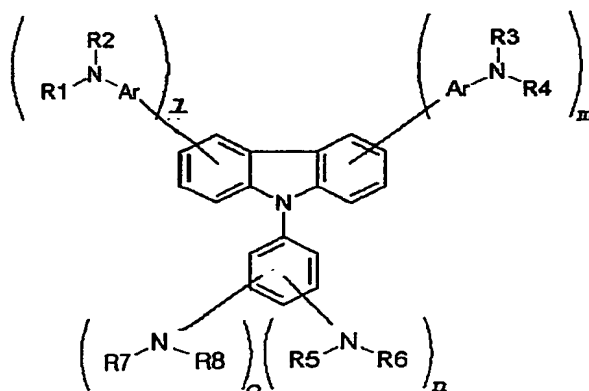
10



【formula 2d】



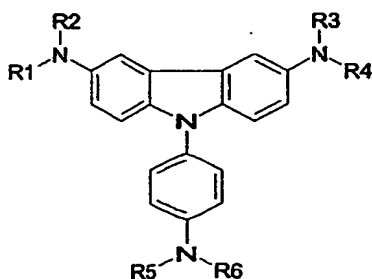
【formula 2e】



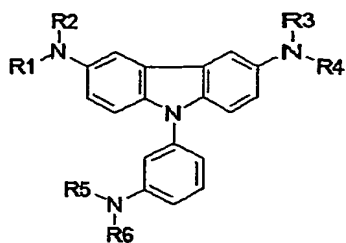
5

More preferably, the compound represented by the above formula 1 may be a compound represented by any one formula selected from the following formulae 3a-3n:

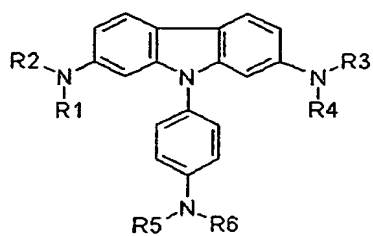
10 【formula 3a】



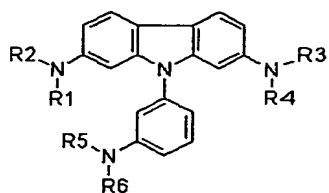
【formula 3b】



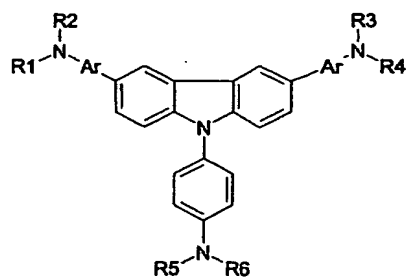
【formula 3c】



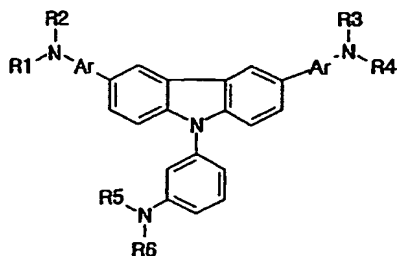
5 【formula 3d】



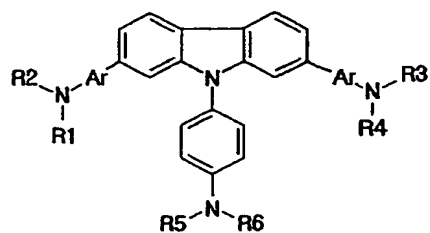
【formula 3e】



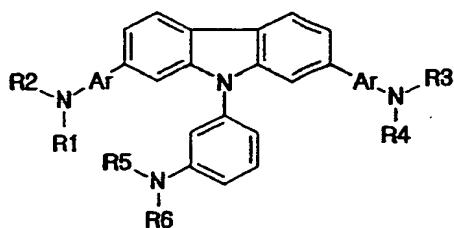
【formula 3f】



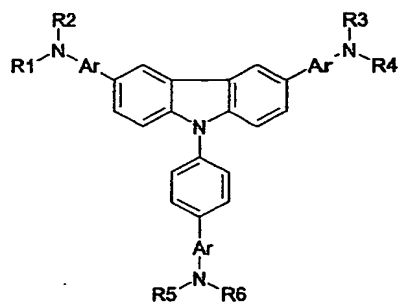
【formula 3g】



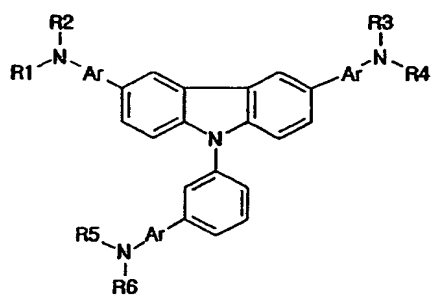
【formula 3h】



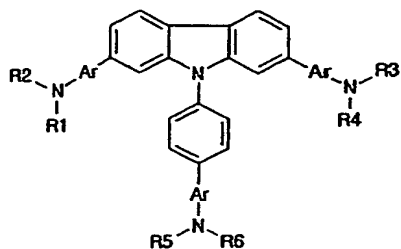
5 【formula 3i】



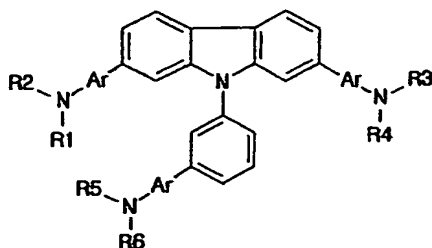
【formula 3j】



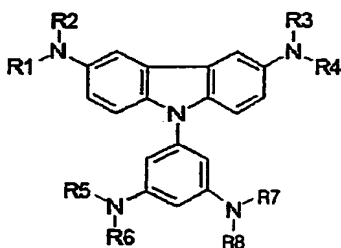
【formula 3k】



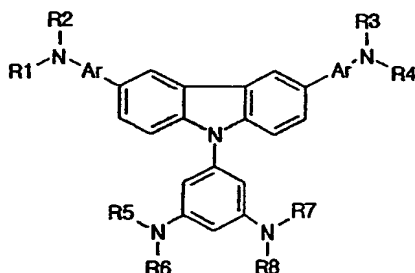
【formula 3l】



【formula 3m】



5   【formula 3n】



In the above formulae 2a-2e and 3a-3n, each of R1-  
R8 is the same as defined with regard to the above  
10 formula 1.

Hereinafter, the present invention will be  
described in more detail.

The organic compounds represented by the formula of  
1, 2 or 3 are capable of serving as hole injection and  
15 hole transport materials, and thus can be used in at  
least one layer selected from a hole injection layer,  
hole transport layer and a light emitting layer in an  
organic light emitting device.

Particularly, each of the compounds comprises a carbazole group and accepts and transports holes with ease. It is thought that such functions result from the cyclic structure present in the carbazole group and the presence of an aryl group bonded to the carbazole group. Therefore, an organic material layer comprising the above compound may be used as a hole injection layer or hole transport layer. Additionally, the organic material layer may be used as a light emitting layer where holes and electrons are recombined to accomplish light emission. In other words, the compound according to the present invention can perform at least one function selected from the group consisting of hole injection, hole transport and light emission. Similarly, the layer comprising the above compound in an organic light emitting device can serve as at least one selected from the group consisting of a hole injection layer, hole transport layer and a light emitting layer. Additionally, the layer comprising the above compound can be used as a hole injection/hole transport layer, hole injection/hole transport/light emitting layer, etc.

More particularly, it is thought that the compound may accept and transport holes stably and safely by virtue of the aryl group of the carbazole group or the aryl group bonded to the carbazole group as a substituent and the carbazole group itself. In addition, the substituent bonded to the carbazole group is derived from an amine group. Such substituents maintain the movement of holes and the structure of the compound according to the present invention in a stable state, while not disturbing the flow of holes. Therefore, the

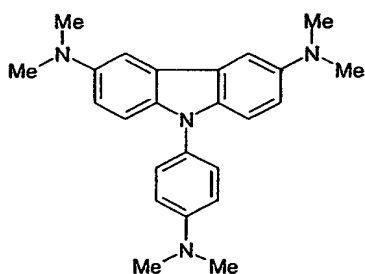
organic light emitting device comprising the compound shows excellent stability and improved lifespan.

In addition, the substituents of the compound according to the present invention, i.e., R1-R10 may  
5 represent any other substituents than the groups as defined above, as long as the compound having substituents corresponding to R1-R10 can perform a desired function as an organic material layer in an organic light emitting device. For example, when R1-R10  
10 represent alkyl groups or alkyl-substituted substituents, there is no limitation in the length of each alkyl group. Because the length of an alkyl group included in the compound does not affect the conjugation length of the compound, it has no direct effect on the  
15 wavelength of the compound or on the characteristics of a device. However, the length of an alkyl group may affect the selection of a method of applying the compound to an organic light emitting device, for example, a vacuum deposition method or a solution  
20 coating method. Therefore, there is no particular limitation in length of alkyl groups that may be included in the compound represented by the above formulae.

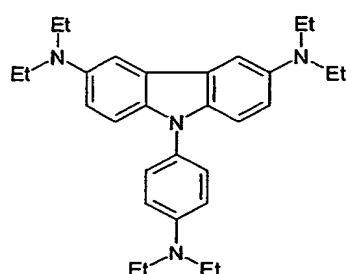
With regard to R1-R10 in the above formulae,  
25 particular examples of the aromatic compound include monocyclic aromatic rings such as phenyl, biphenyl, terphenyl, etc., and multicyclic aromatic rings such as naphthyl, anthracenyl, pyrenyl, perylenyl, etc. Particular examples of the heteroaromatic compound  
30 include thiophene, furan, pyrrole, imidazole, thiazole, oxazole, oxadiazole, thiadiazole, triazole, pyridyl, pyridazyl, pyrazine, quinoline, isoquinoline, etc.

The aliphatic hydrocarbon having 1-20 carbon atoms includes both linear aliphatic hydrocarbons and branched aliphatic hydrocarbons. Particular examples of such hydrocarbons include alkyl groups such as methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, sec-butyl, iso-butyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, etc.; alkenyl groups having a double bond, such as styryl; and alkynyl groups having a triple bond, such as acetylene.

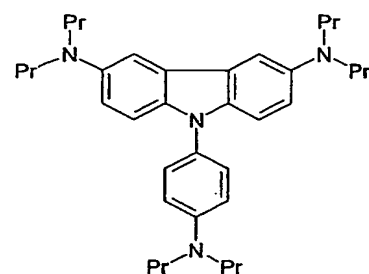
Non-limiting examples of the compound according to the present invention include the compounds represented by the following formulae 28-260.



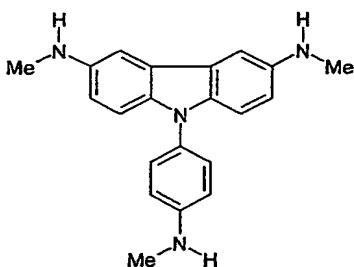
formula 28



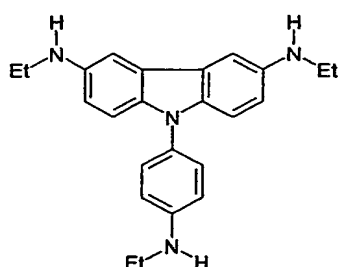
formula 29



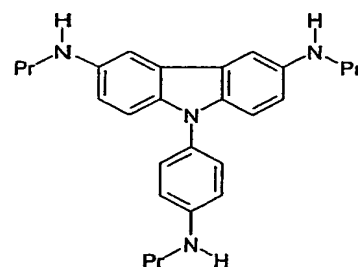
formula 30



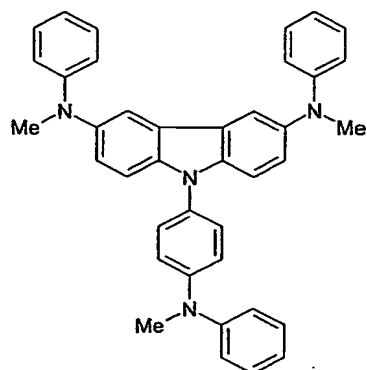
formula 31



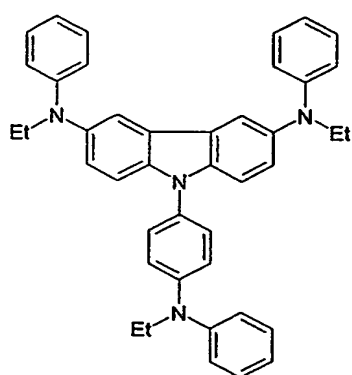
formula 32



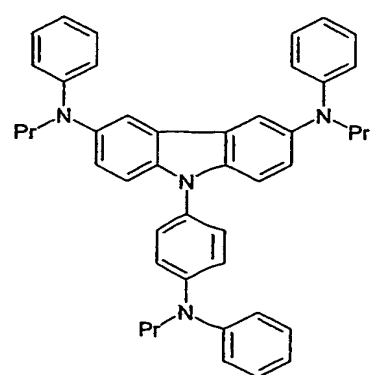
formula 33



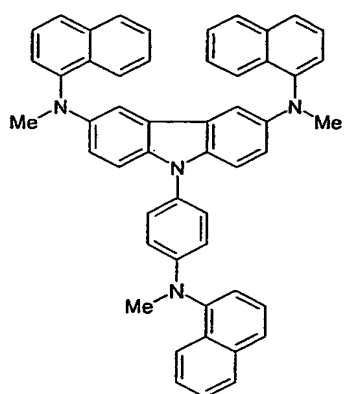
formula 34



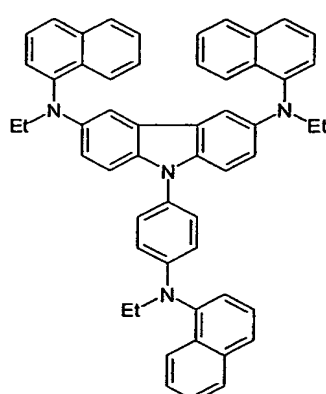
formula 35



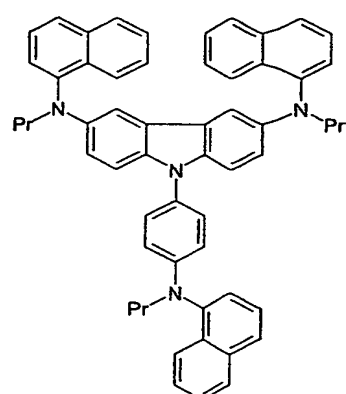
formula 36



formula 37

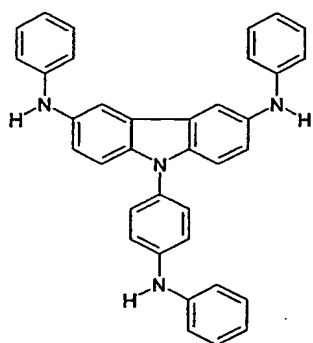


formula 38

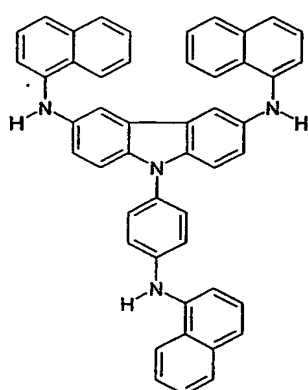


formula 39

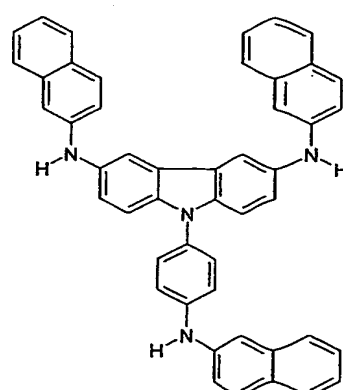
5



formula 40

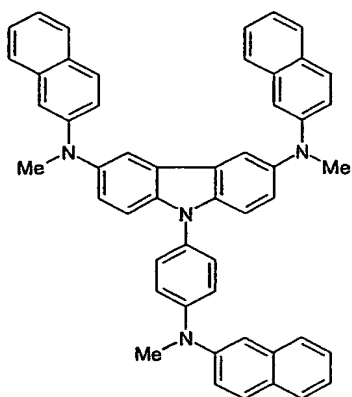


formula 41

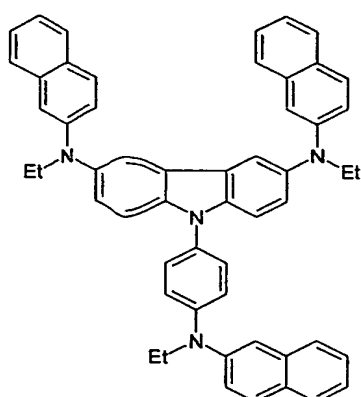


formula 42

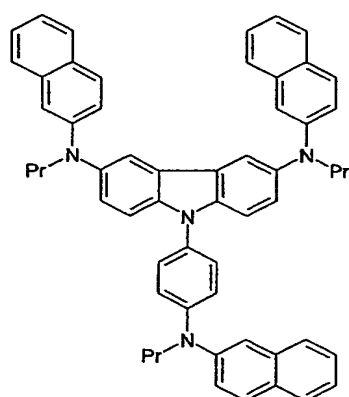




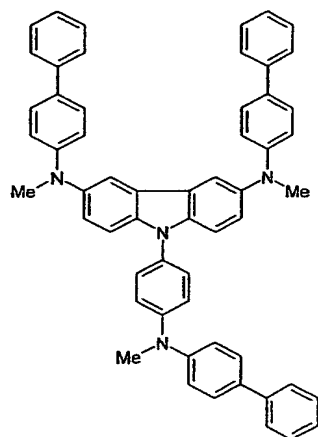
formula 43



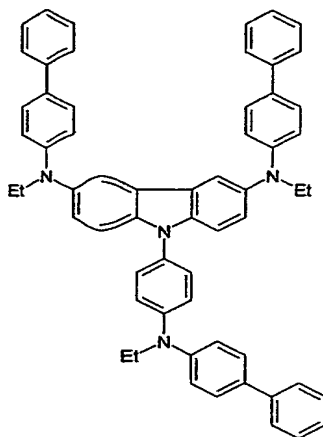
formula 44



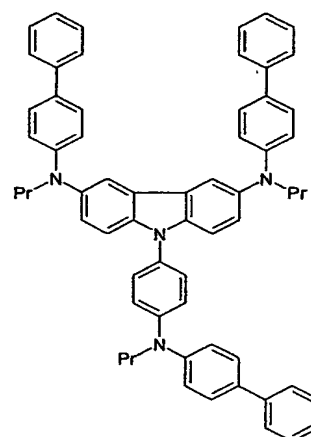
formula 45



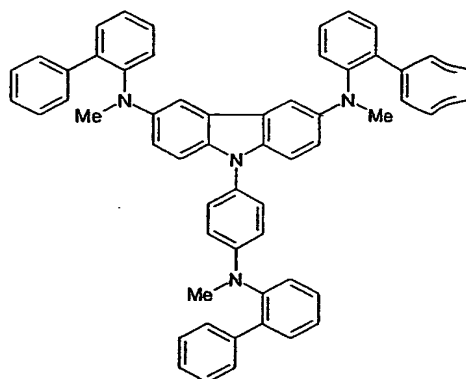
formula 46



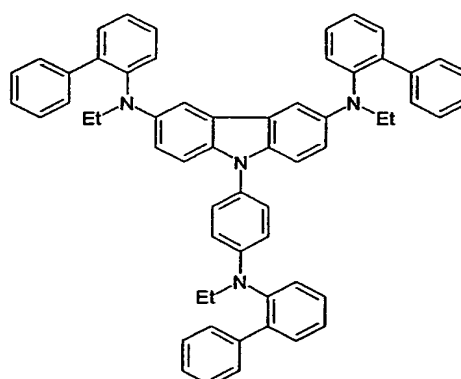
formula 47



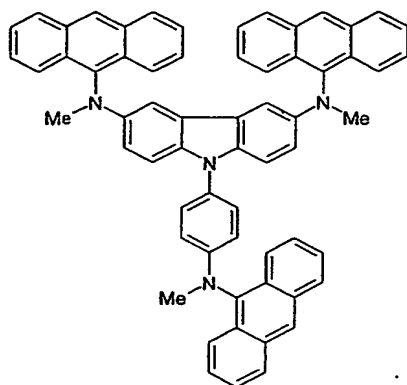
formula 48



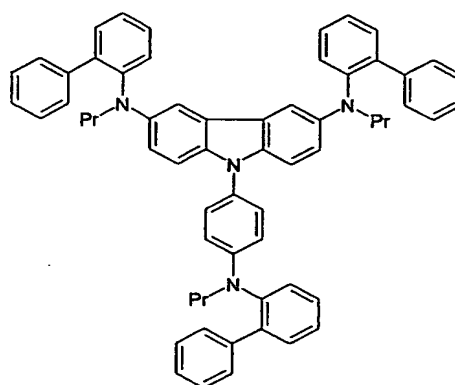
formula 49



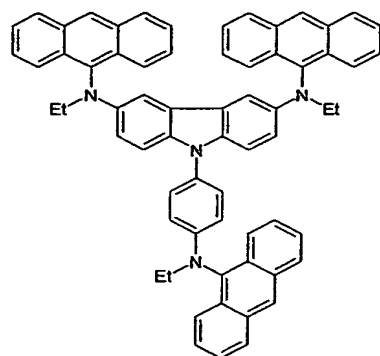
formula 50



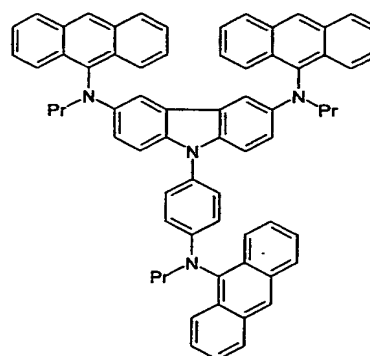
formula 51



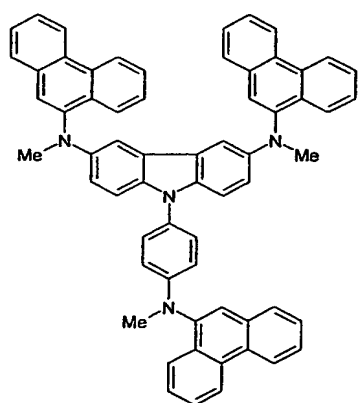
formula 52



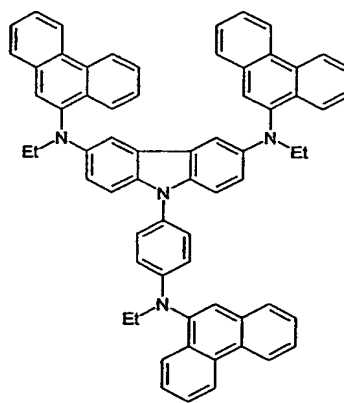
formula 53



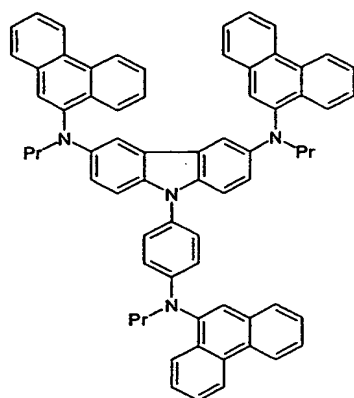
formula 54



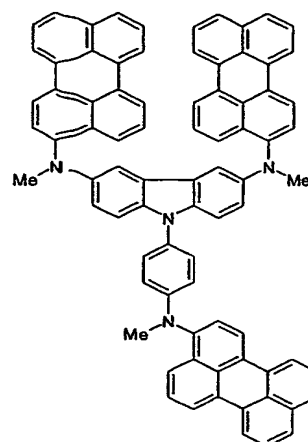
formula 55



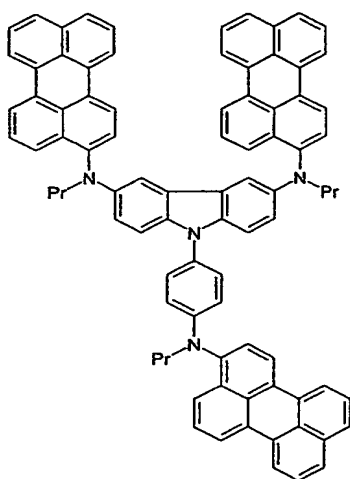
formula 56



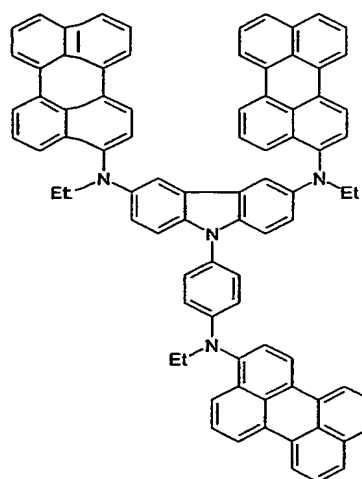
formula 57



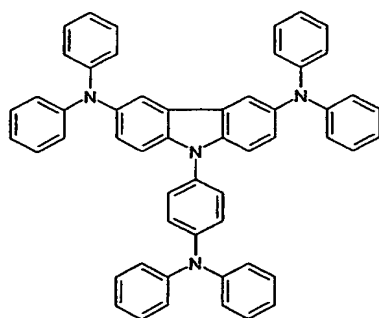
formula 58



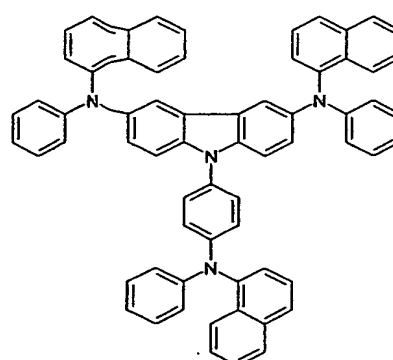
formula 59



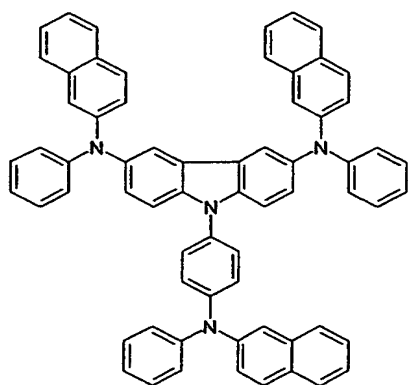
formula 60



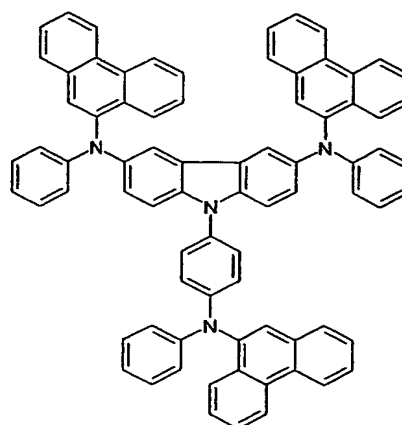
formula 61



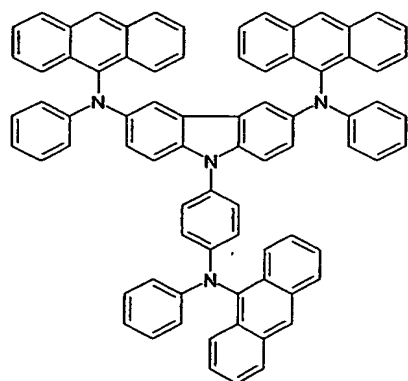
formula 62



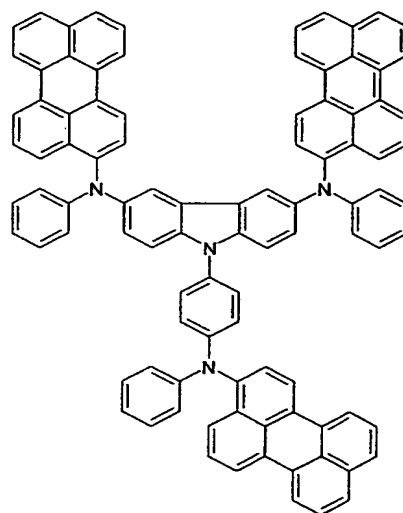
formula 63



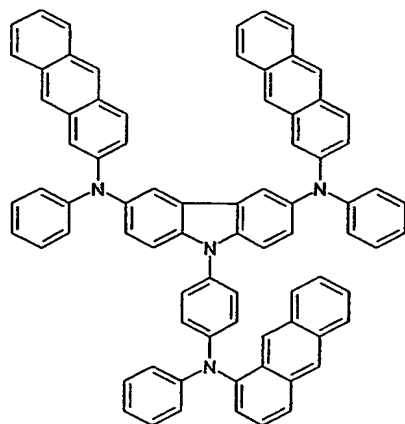
formula 64



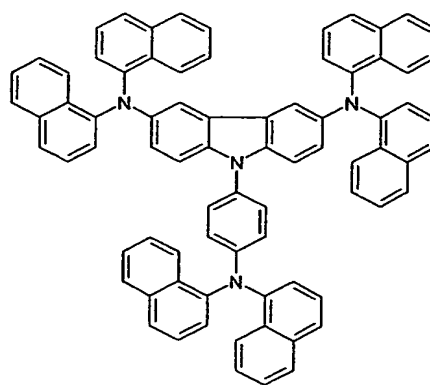
formula 65



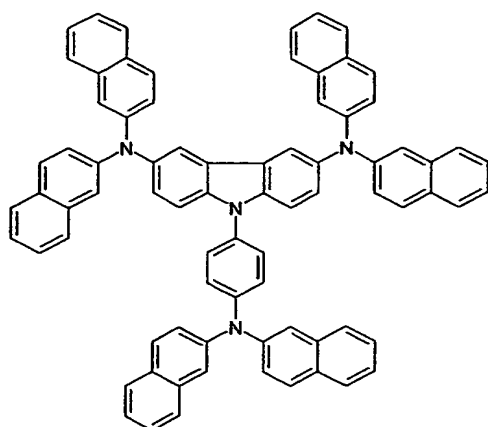
formula 66



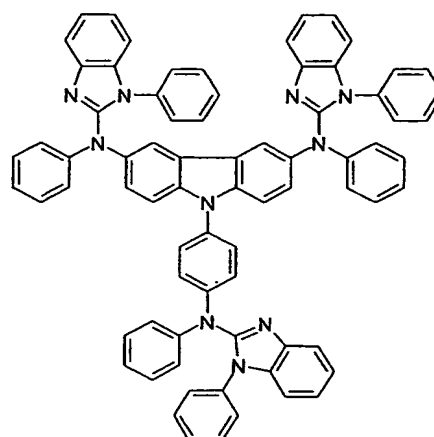
formula 67



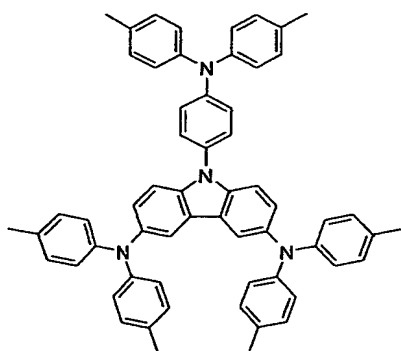
formula 68



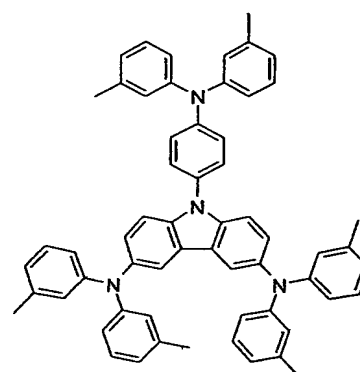
formula 69



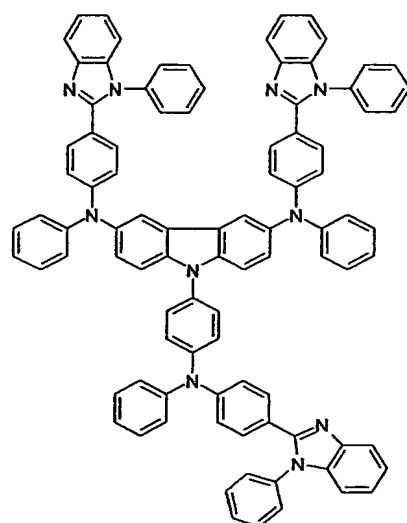
formula 70



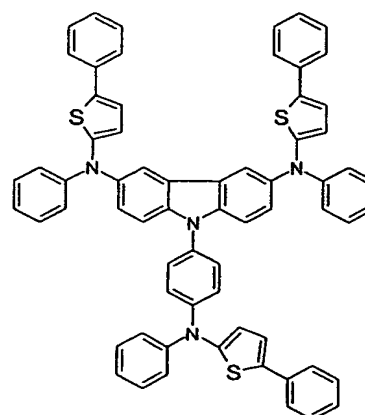
formula 71



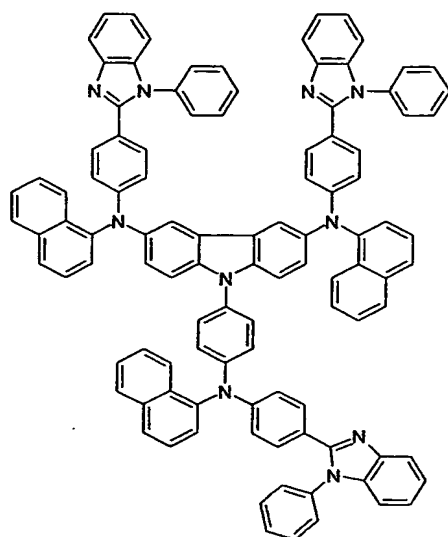
formula 72



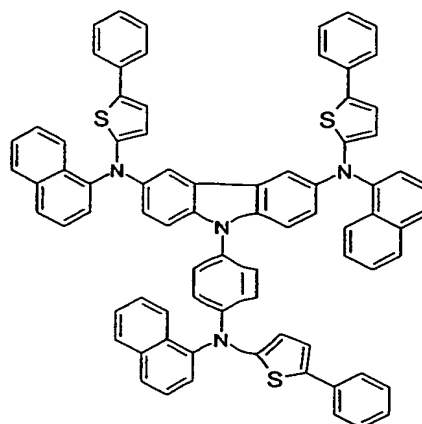
formula 73



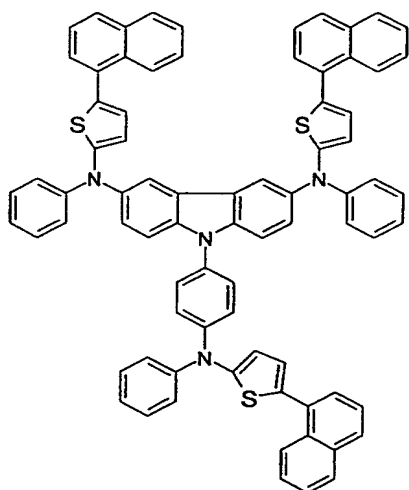
formula 74



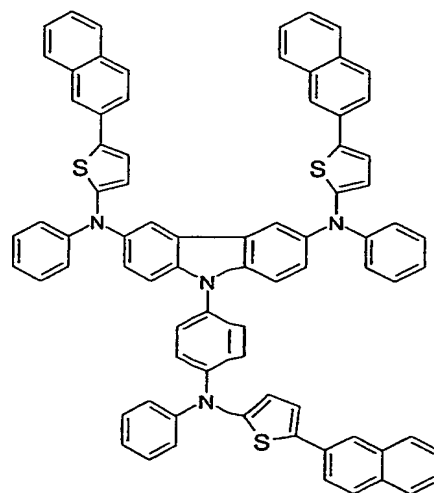
formula 75



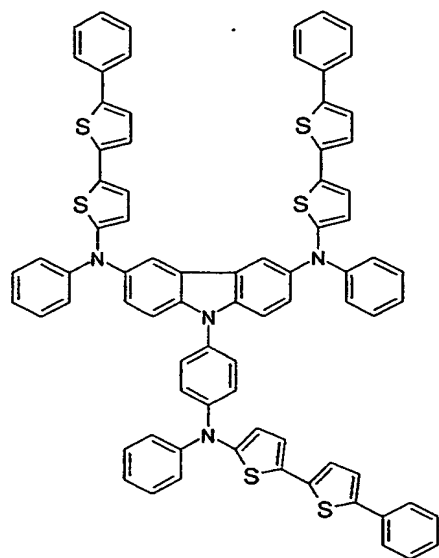
formula 76



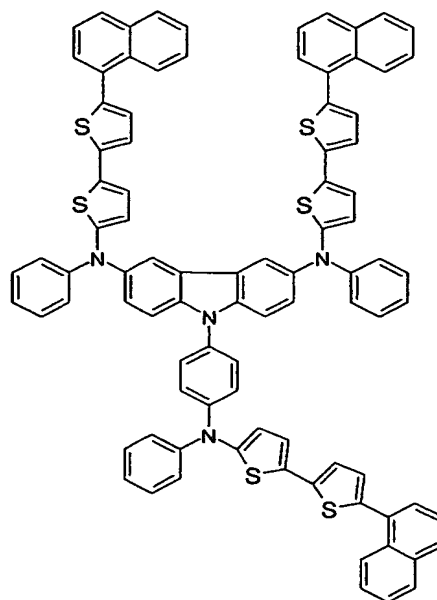
formula 77



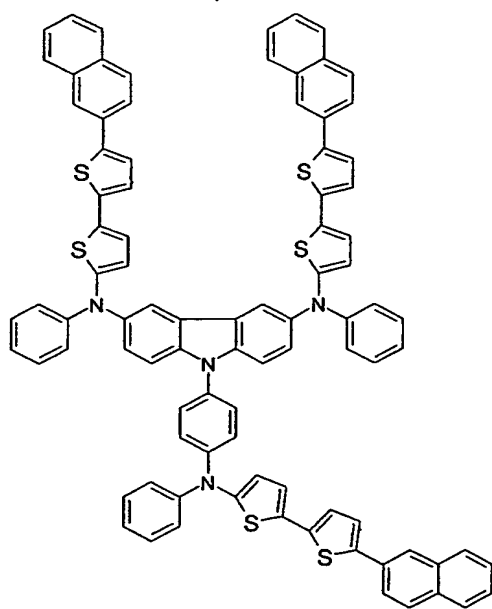
formula 78



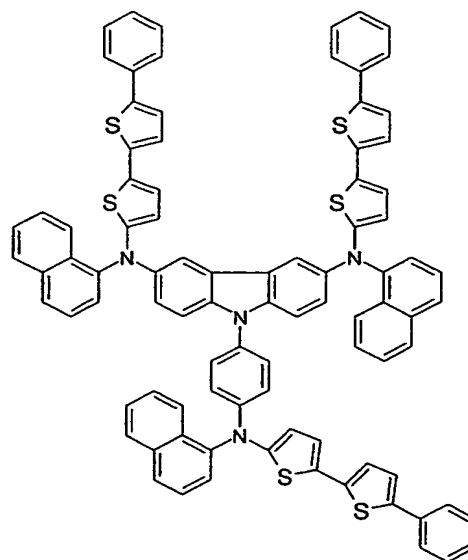
formula 79



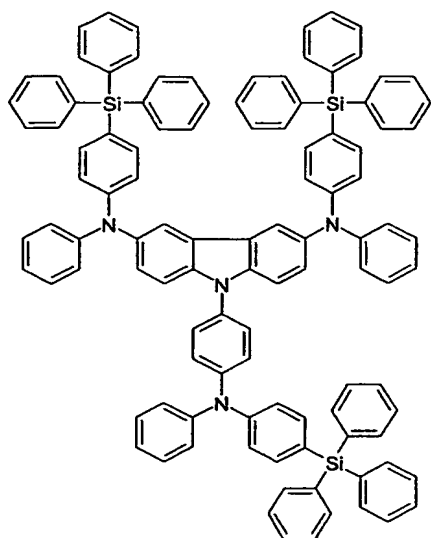
formula 80



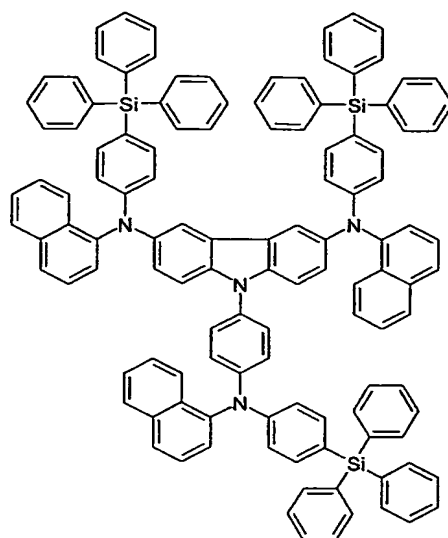
formula 81



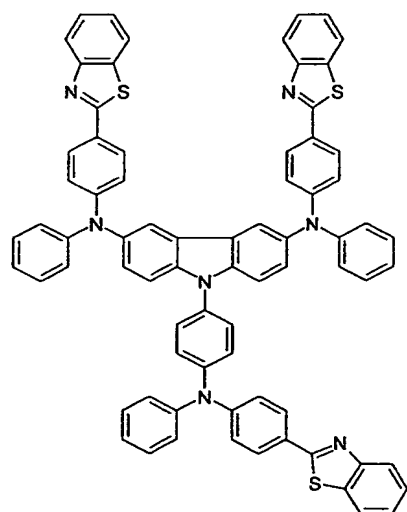
formula 82



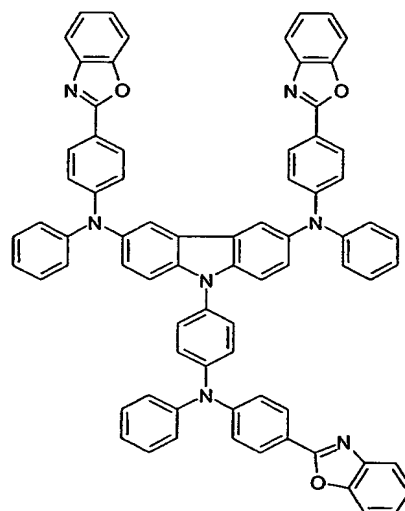
formula 83



formula 84

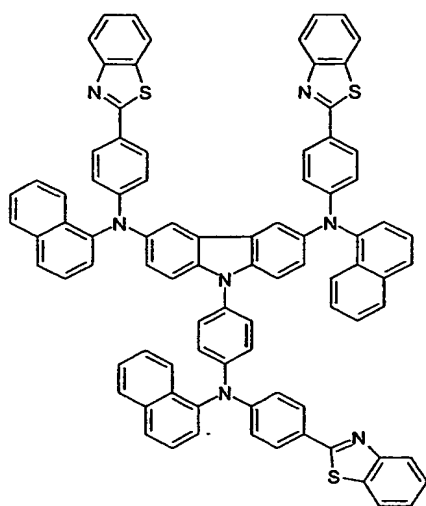


formula 85

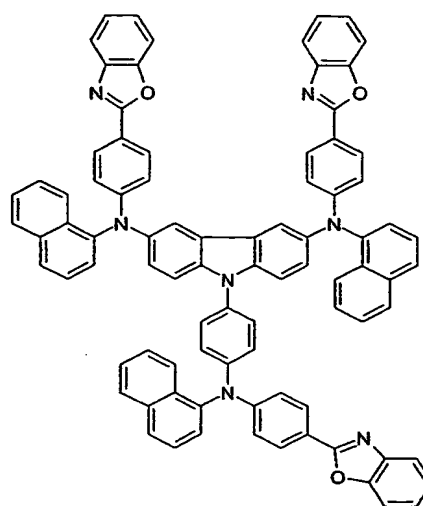


formula 86

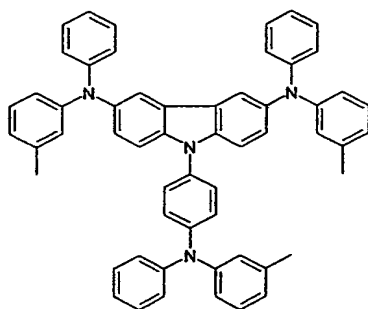




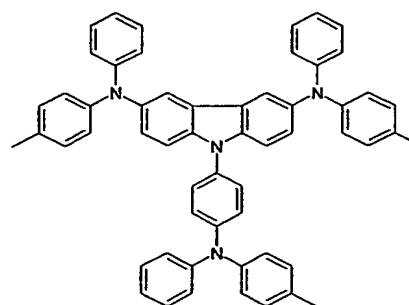
formula 87



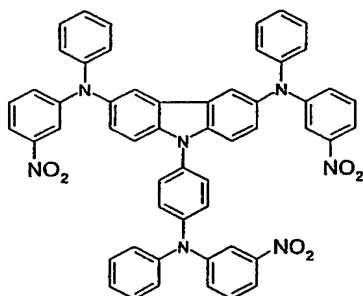
formula 88



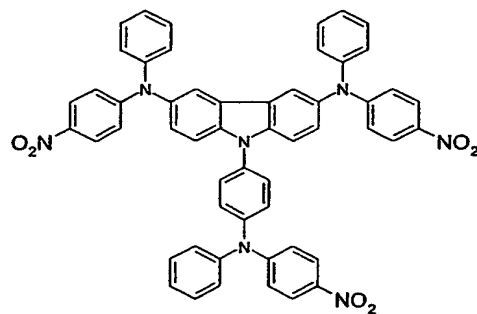
formula 89



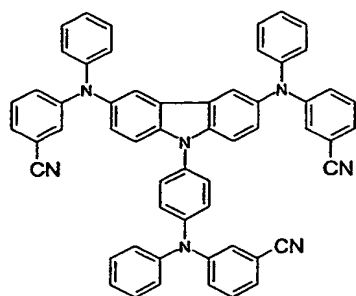
formula 90



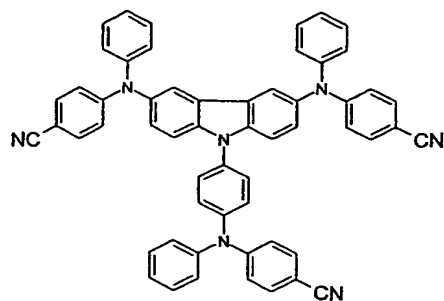
formula 91



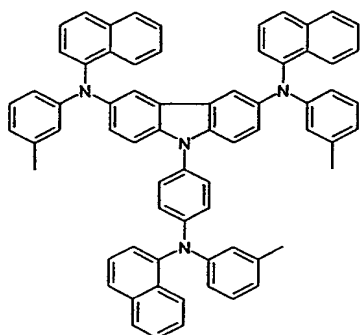
formula 92



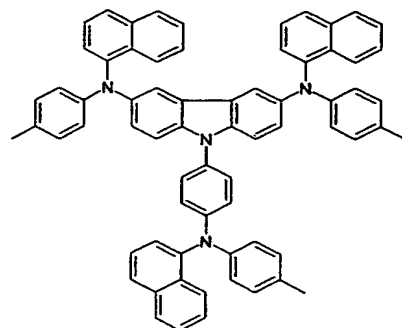
formula 93



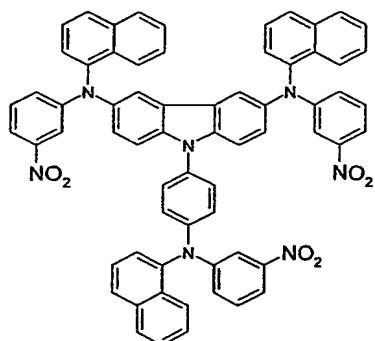
formula 94



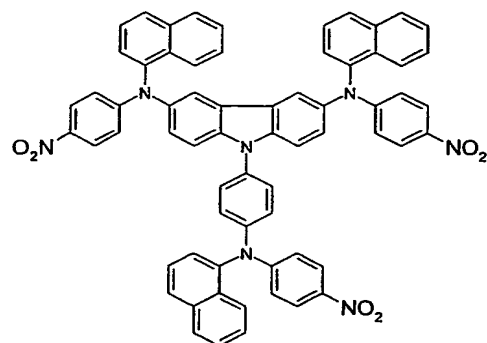
formula 95



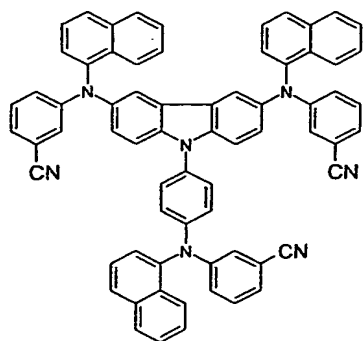
formula 96



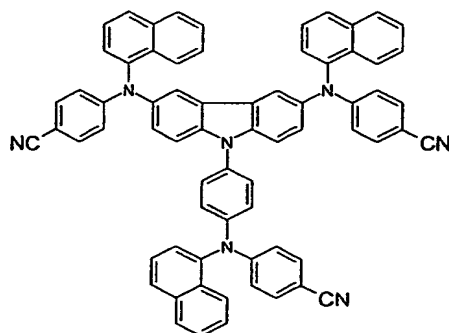
formula 97



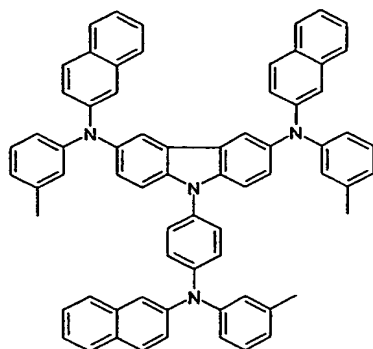
formula 98



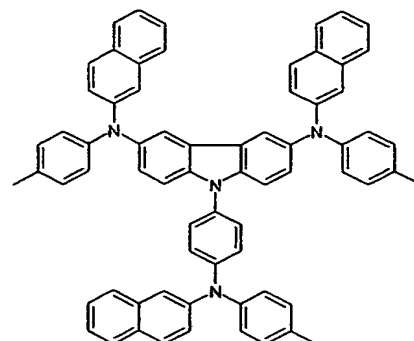
formula 99



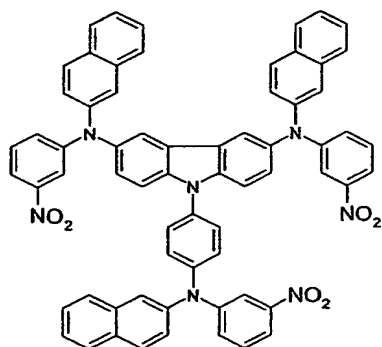
formula 100



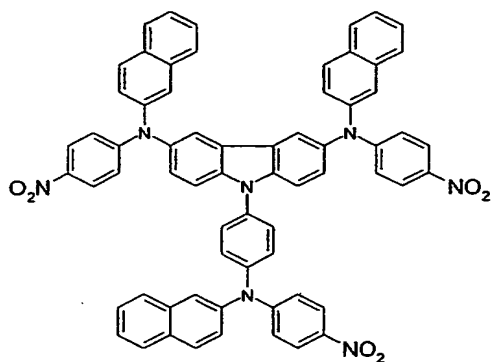
formula 101



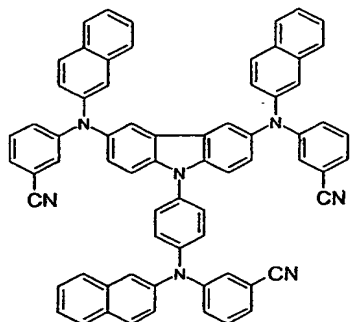
formula 102



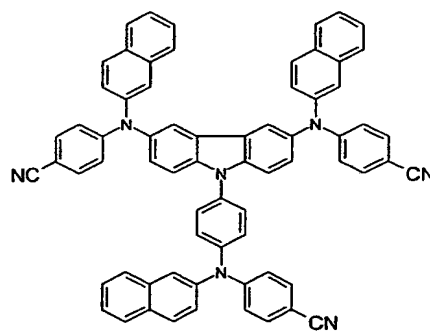
formula 103



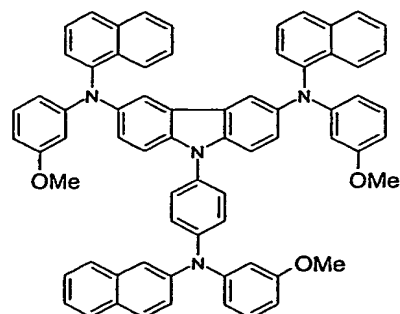
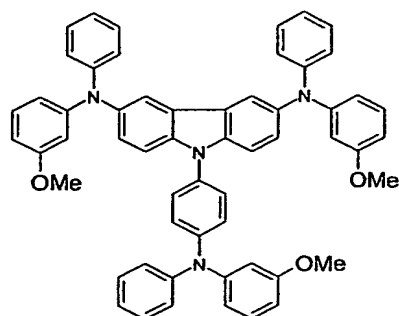
formula 104



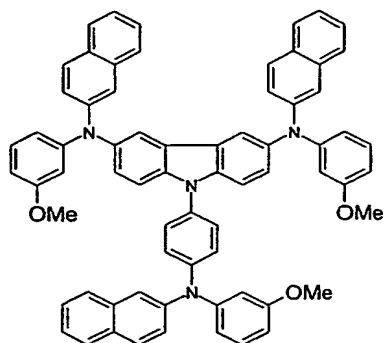
formula 105



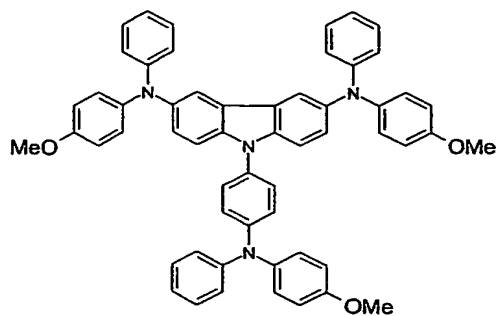
formula 106



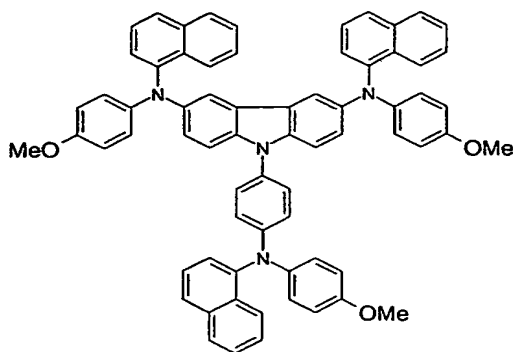
formula 107



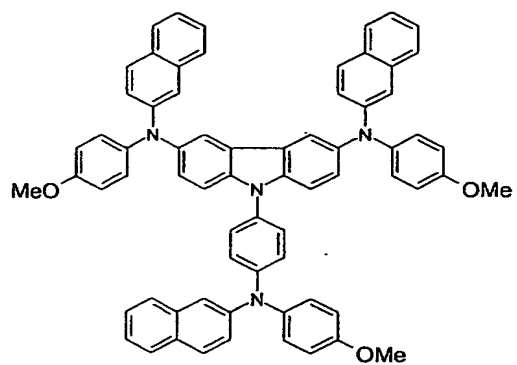
formula 108



formula 109

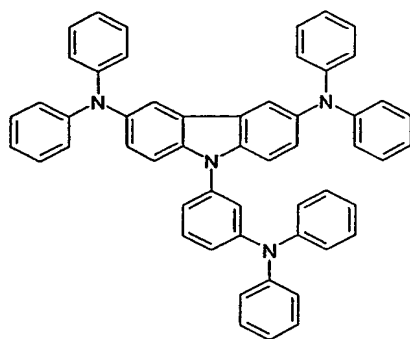


formula 110

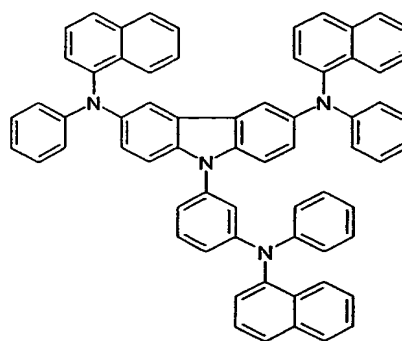


5

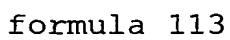
formula 111



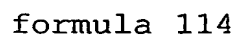
formula 112

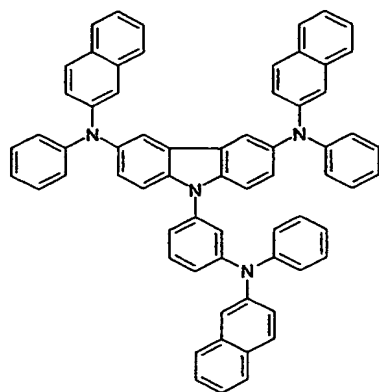


formula 113

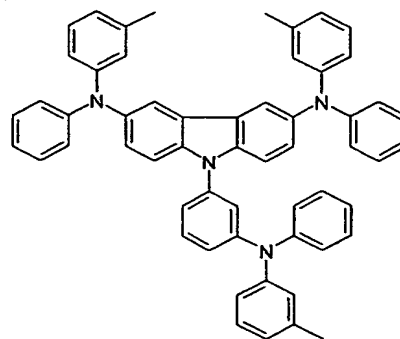


formula 114

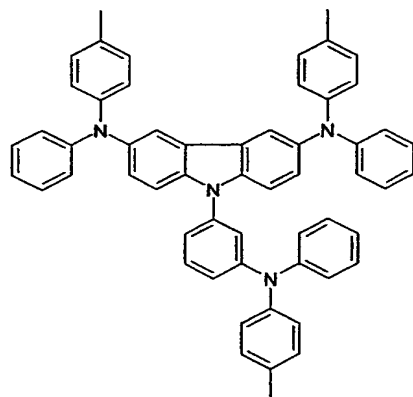




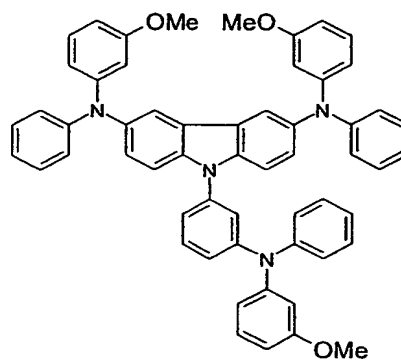
formula 115



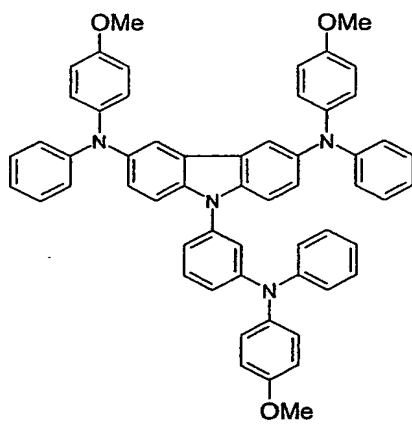
formula 116



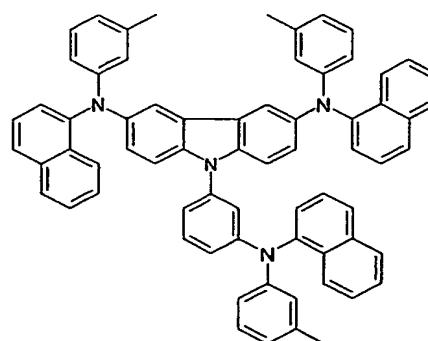
formula 117



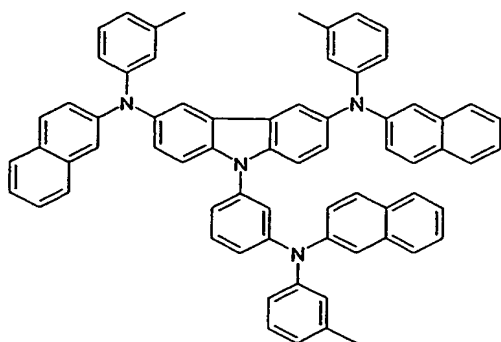
formula 118



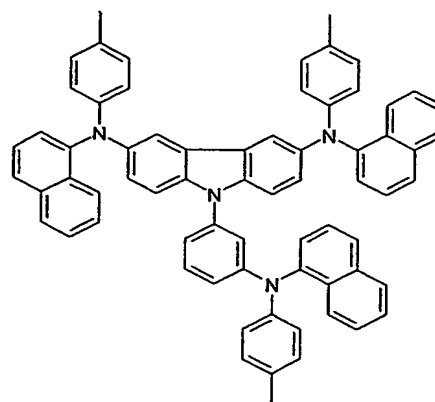
formula 119



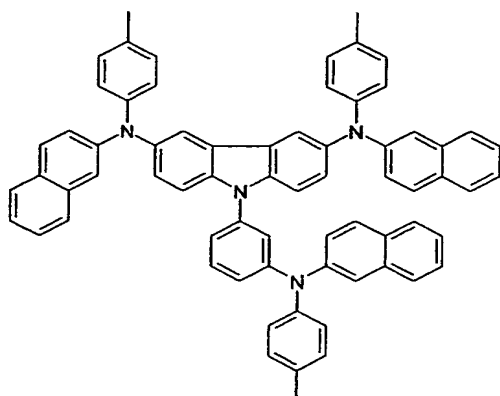
formula 120



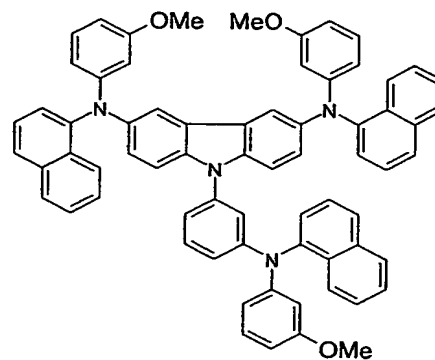
formula 121



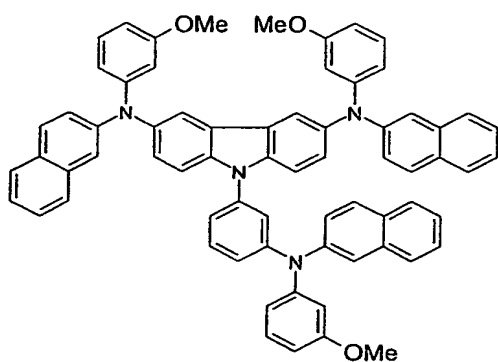
formula 122



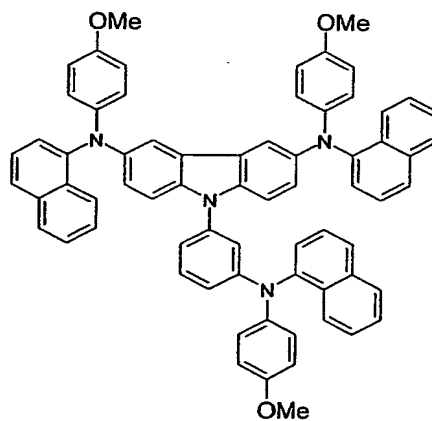
formula 123



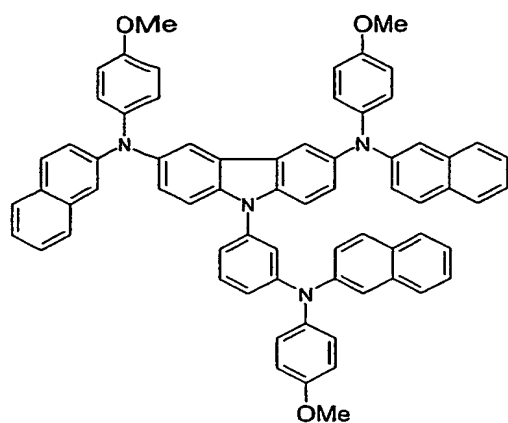
formula 124



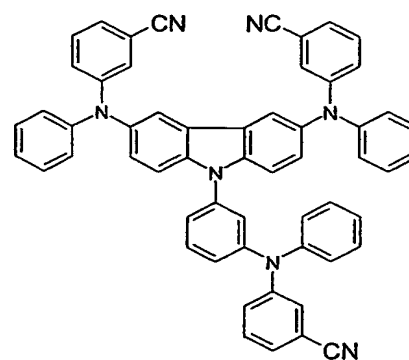
formula 125



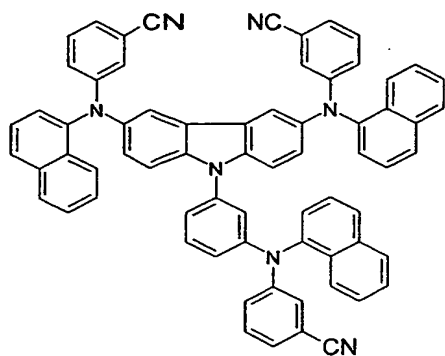
formula 126



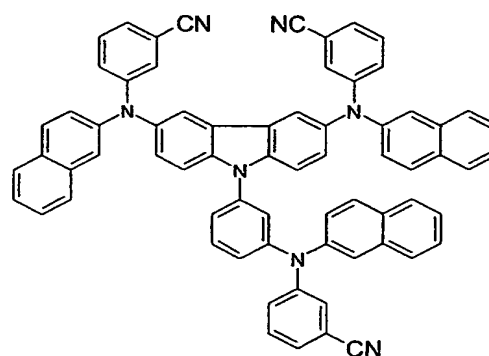
formula 127



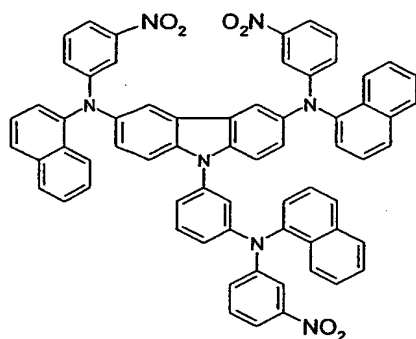
formula 128



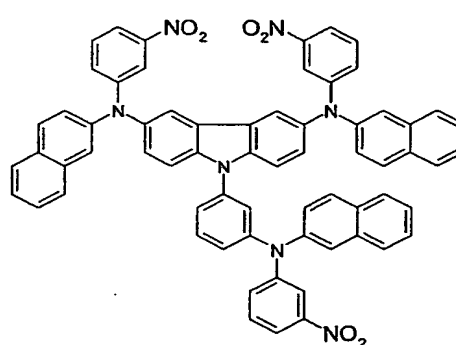
formula 129



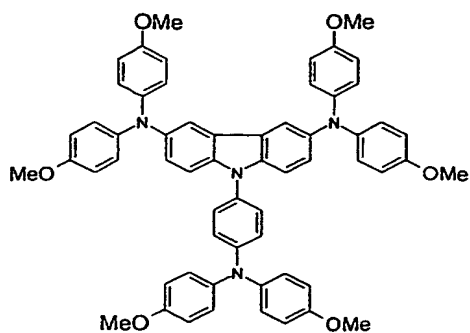
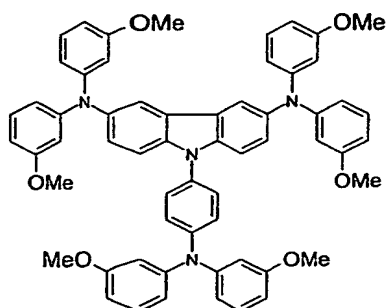
formula 130



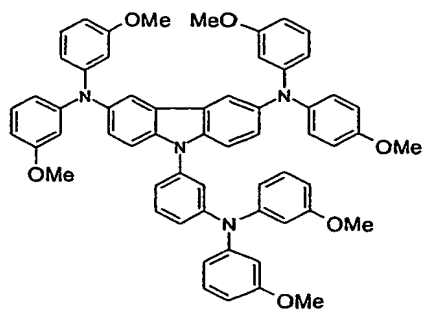
formula 131



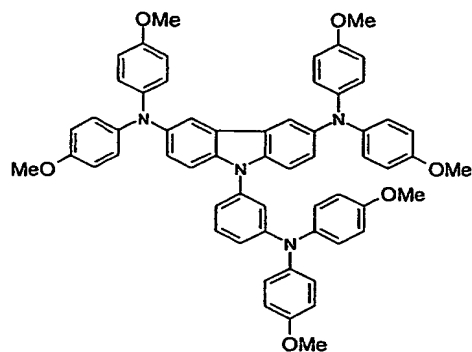
formula 132



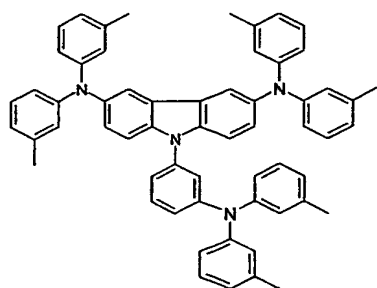
formula 133



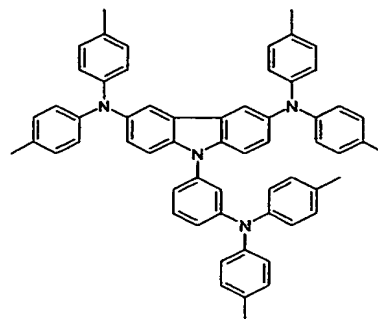
formula 134



formula 135

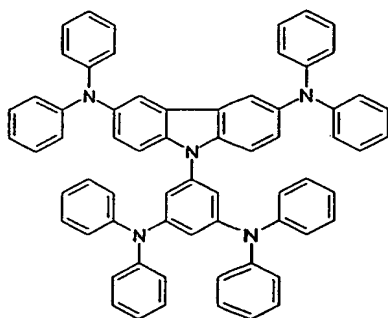


formula 136

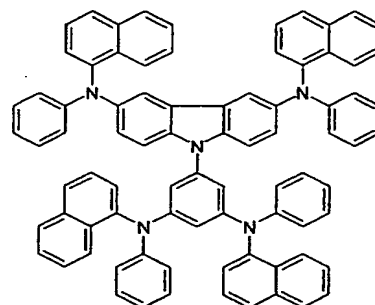


5

formula 137



formula 138



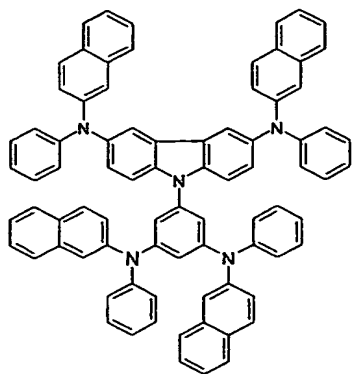
formula 139



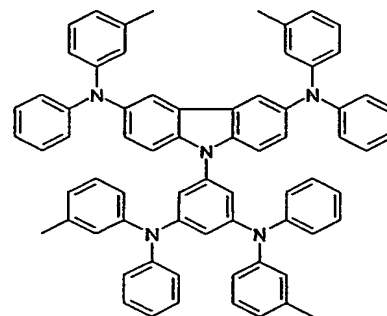
formula 140



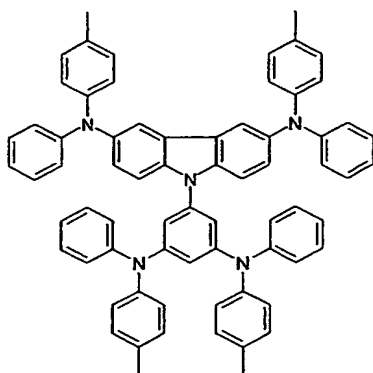




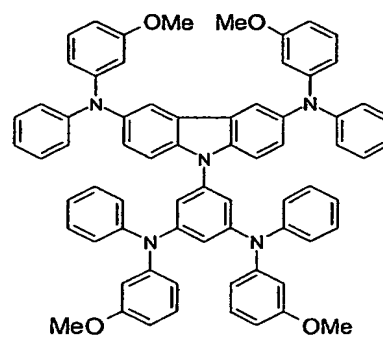
formula 141



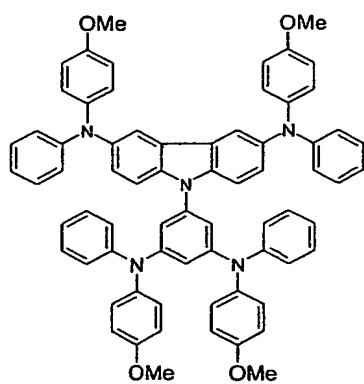
formula 142



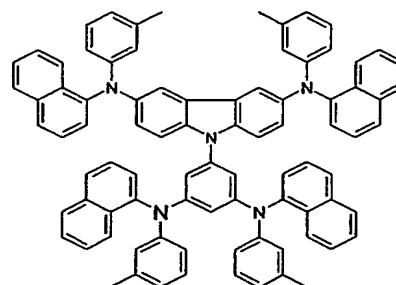
formula 143



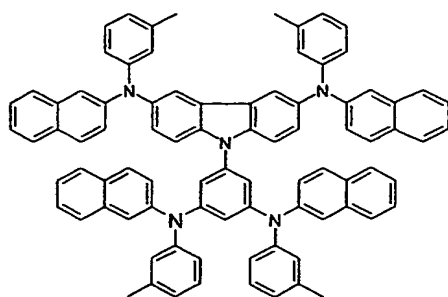
formula 144



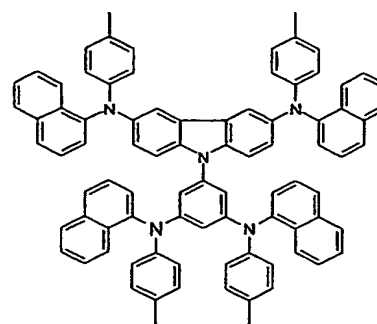
formula 145



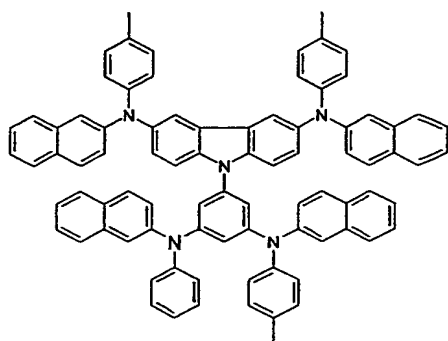
formula 146



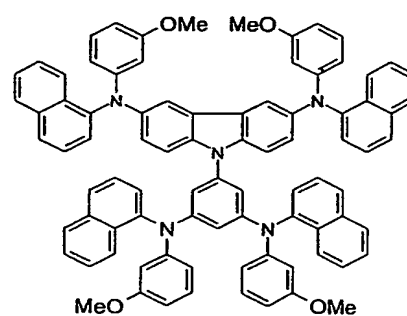
formula 147



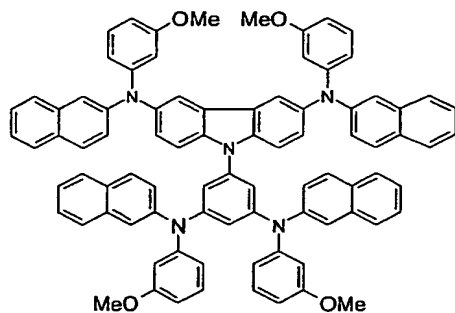
formula 148



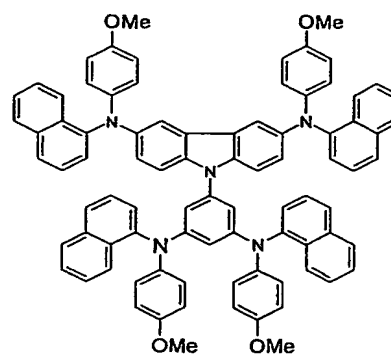
formula 149



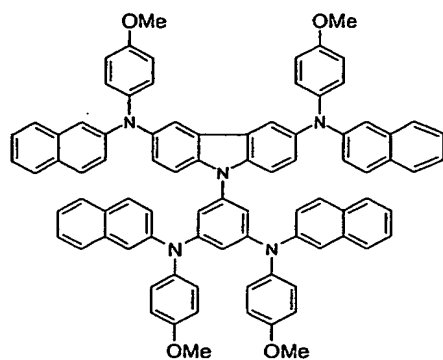
formula 150



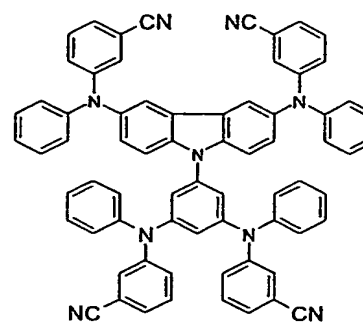
formula 151



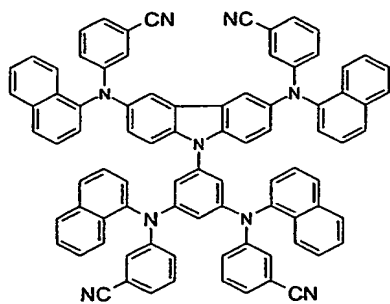
formula 152



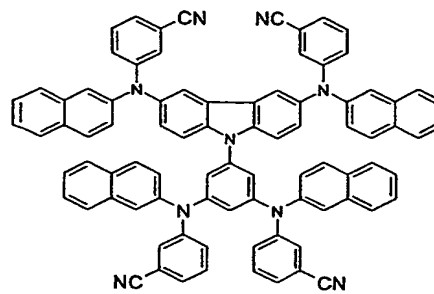
formula 153



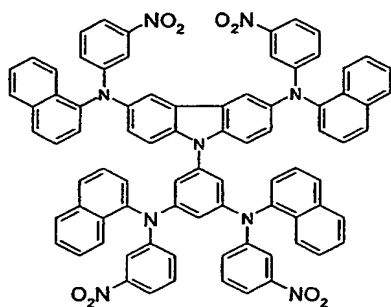
formula 154



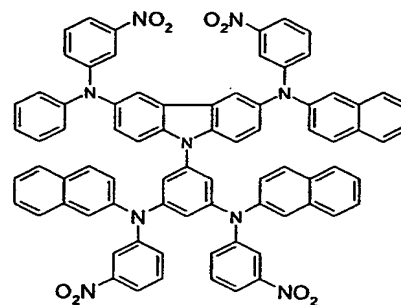
formula 155



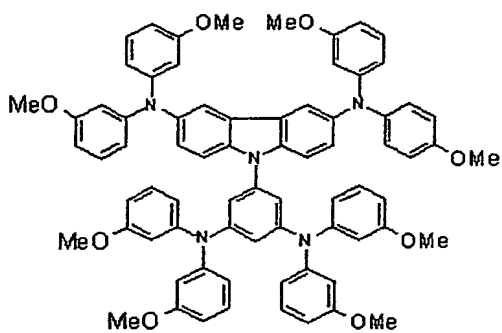
formula 156



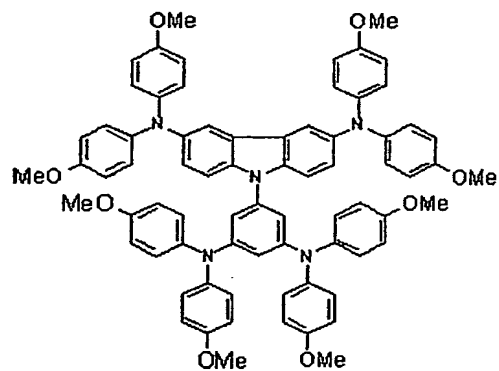
formula 157



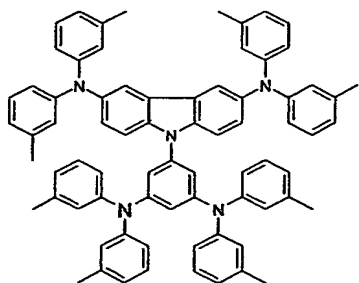
formula 158



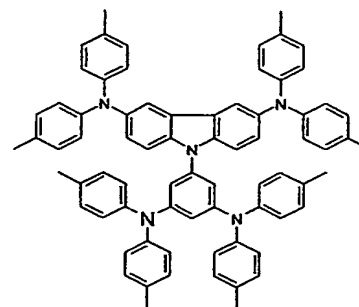
formula 159



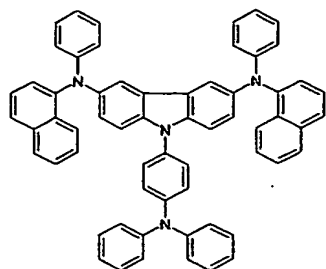
formula 160



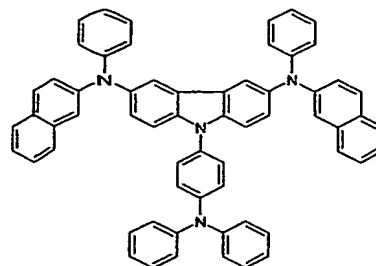
formula 161



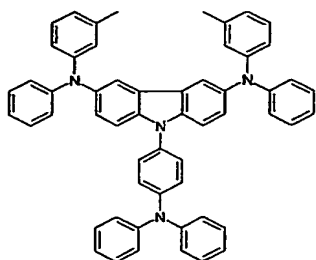
formula 162



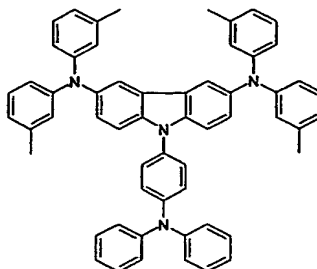
formula 163



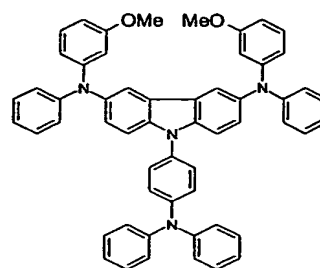
formula 164



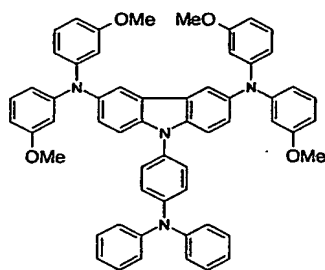
formula 165



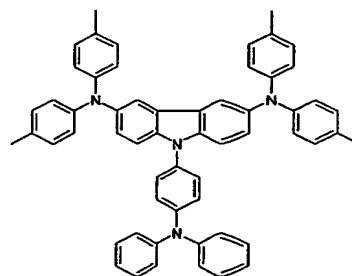
formula 166



formula 167

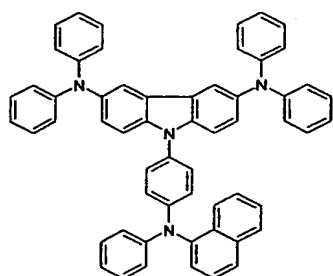


formula 168

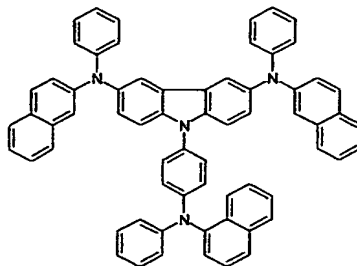


formula 169

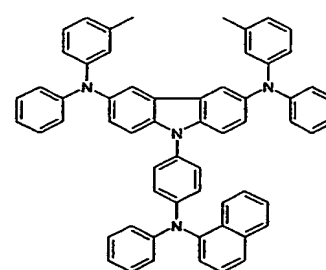
5



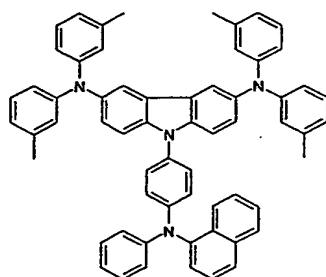
formula 170



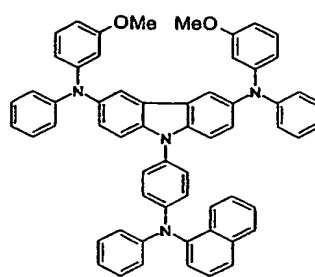
formula 171



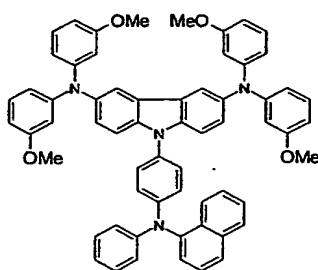
formula 172



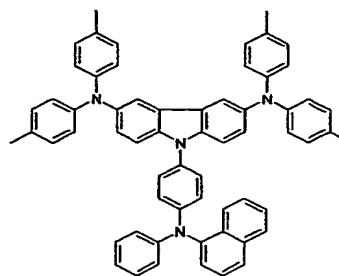
formula 173



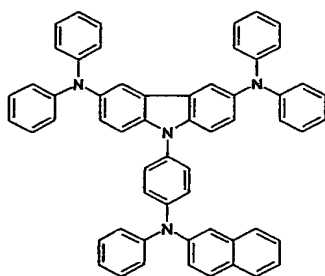
formula 174



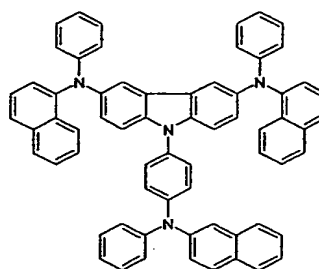
formula 175



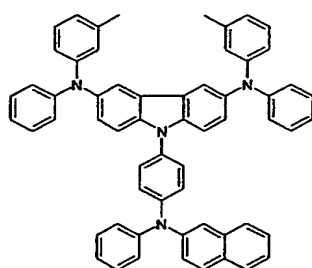
formula 176



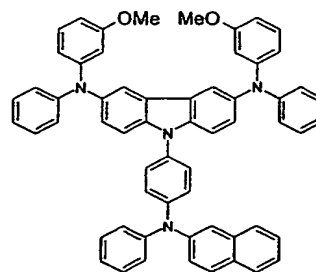
formula 177



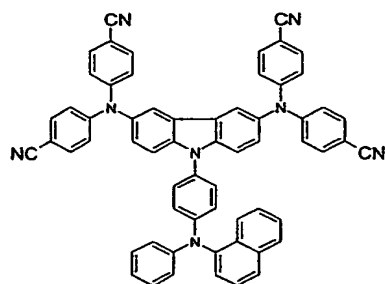
formula 178



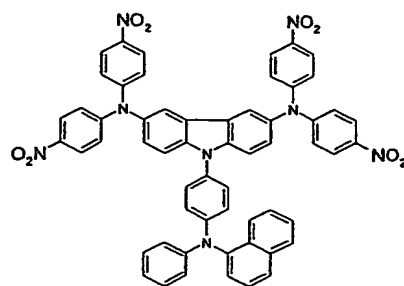
formula 179



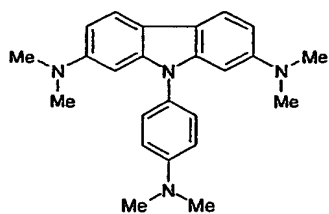
formula 180



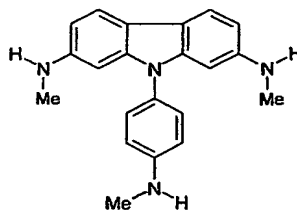
formula 181



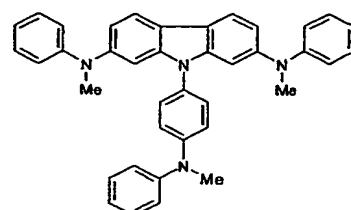
formula 182



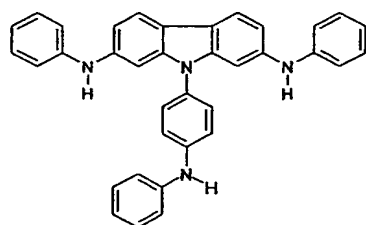
formula 183



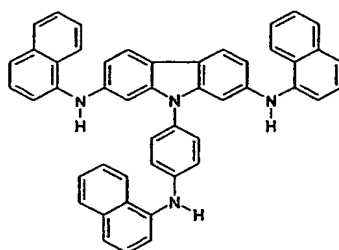
formula 184



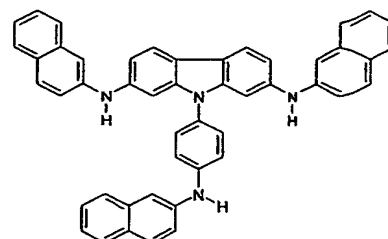
formula 185



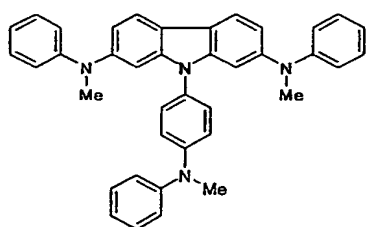
formula 186



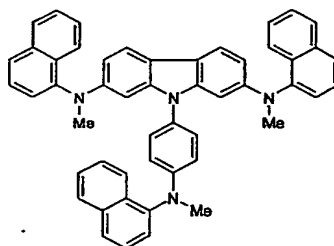
formula 187



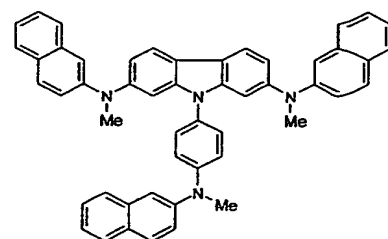
formula 188



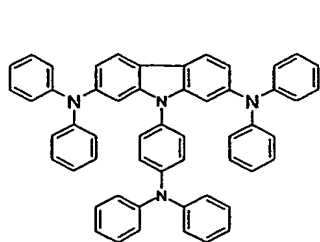
formula 189



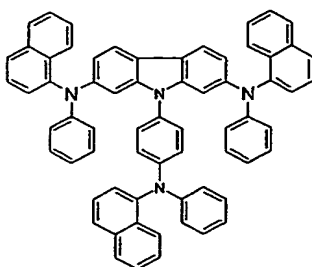
formula 190



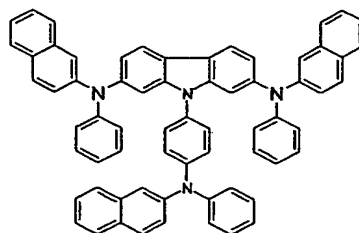
formula 191



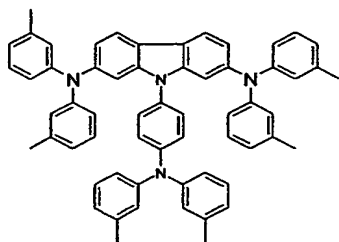
formula 192



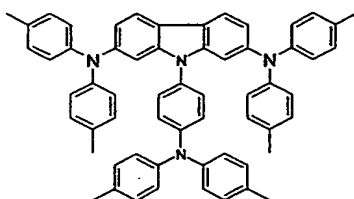
formula 193



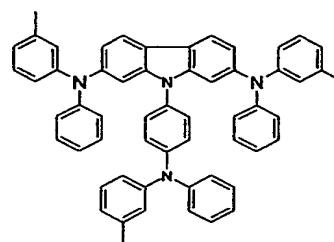
formula 194



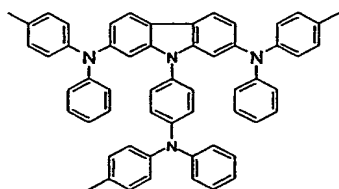
formula 195



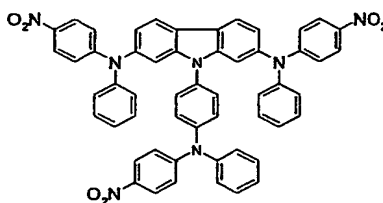
formula 196



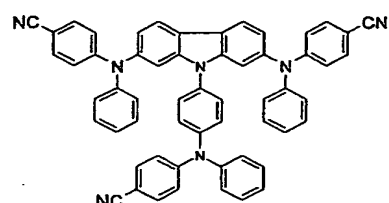
formula 197



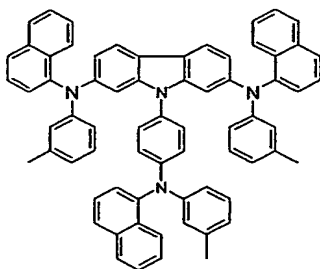
formula 198



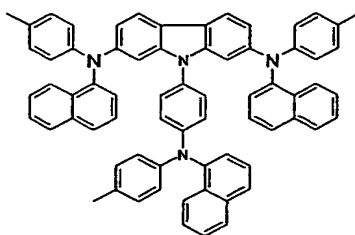
formula 199



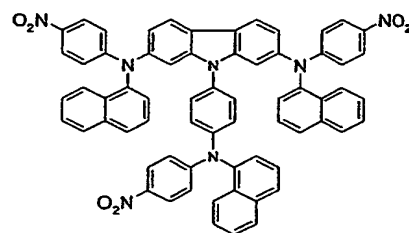
formula 200



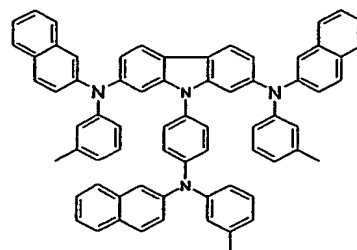
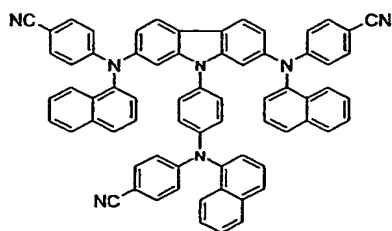
formula 201



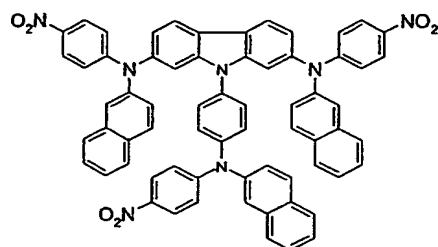
formula 202



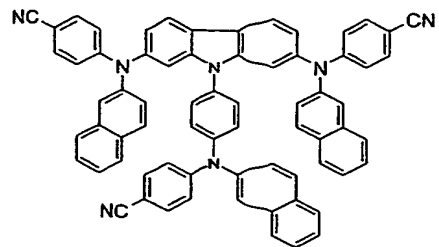
formula 203



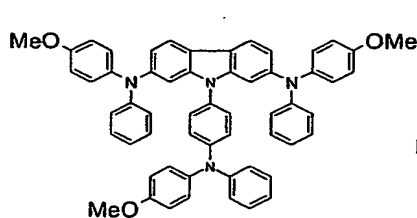
formula 204



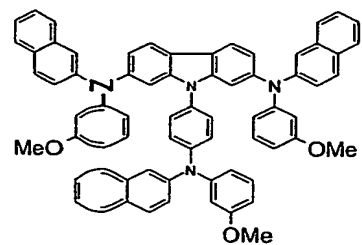
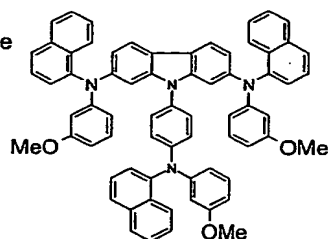
formula 205



formula 206

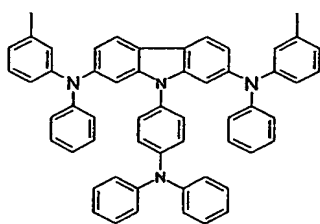


formula 207

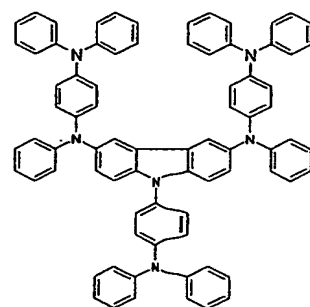


5

formula 208

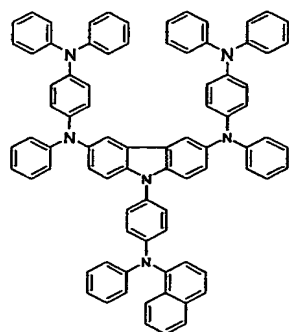


formula 209

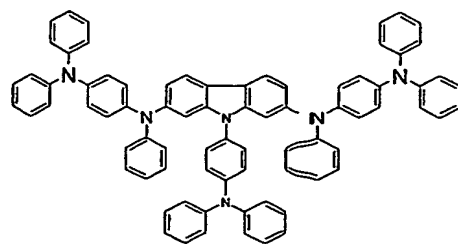


formula 210

formula 211



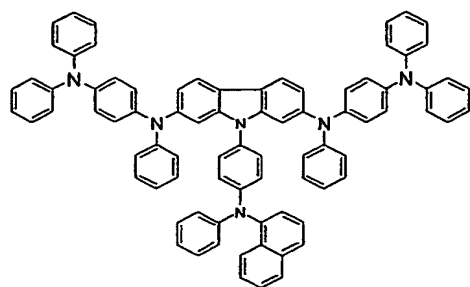
formula 212



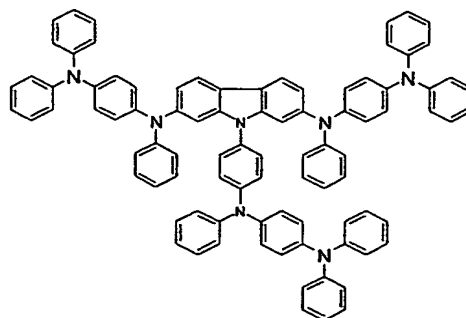
formula 213

formula 214

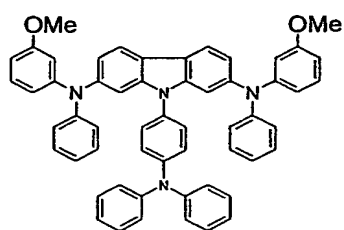




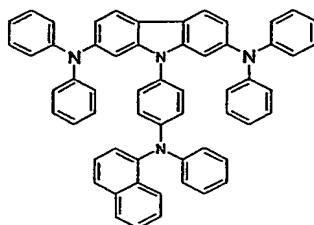
formula 215



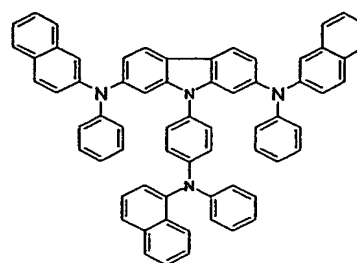
formula 216



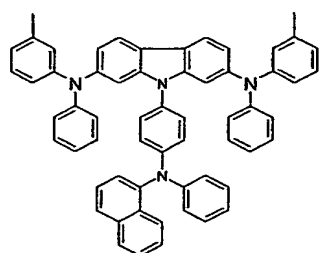
formula 217



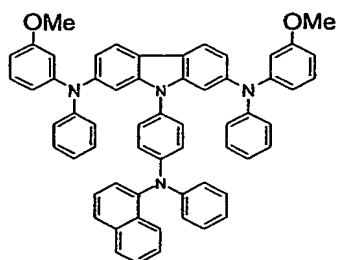
formula 218



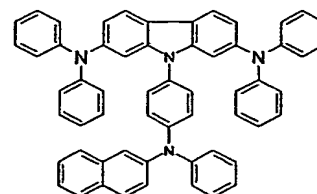
formula 219



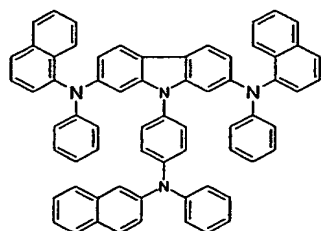
formula 220



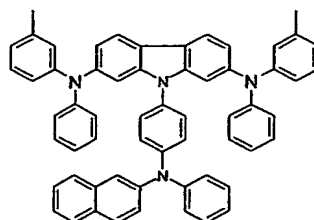
formula 221



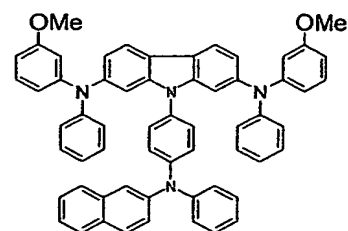
formula 222



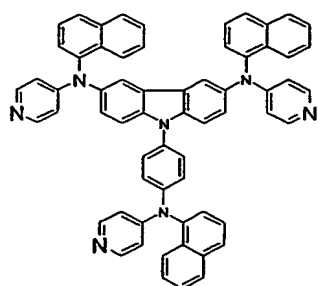
formula 223



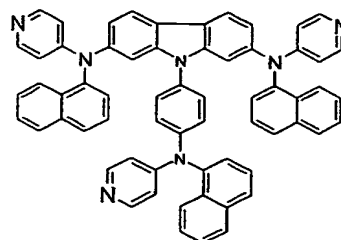
formula 224



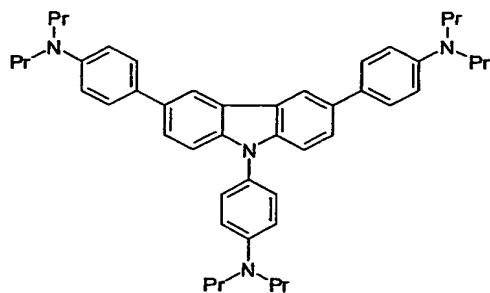
formula 225



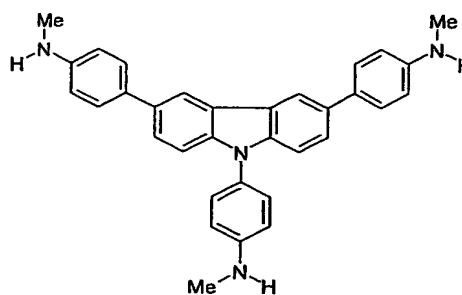
formula 226



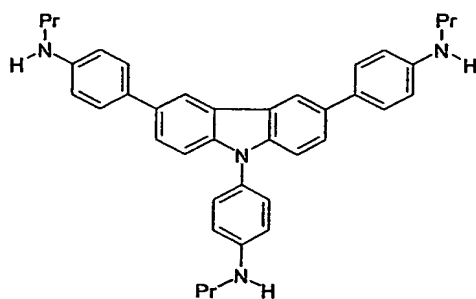
formula 227



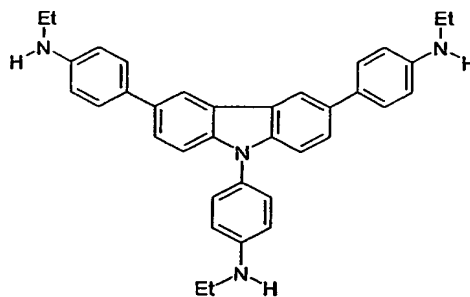
formula 228



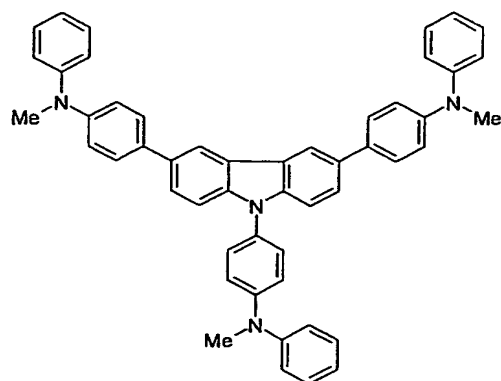
formula 229



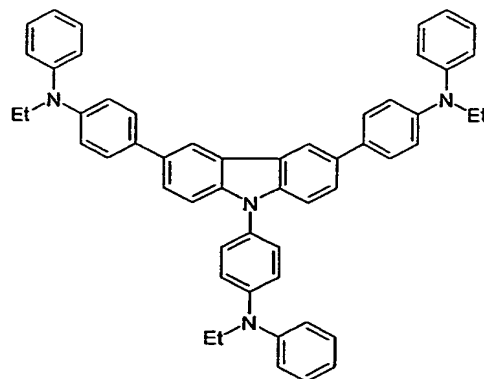
formula 230



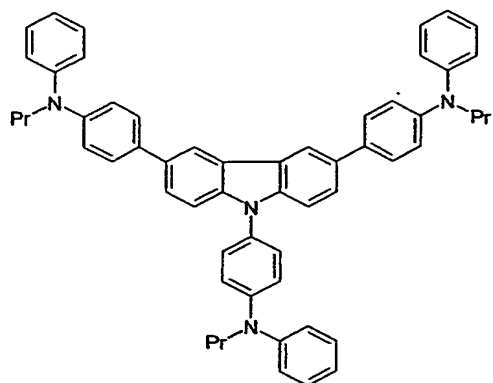
formula 231



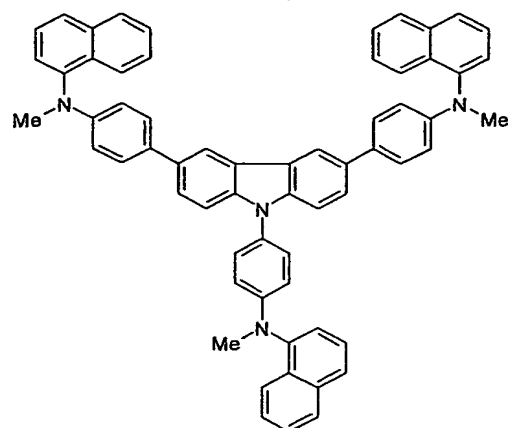
formula 232



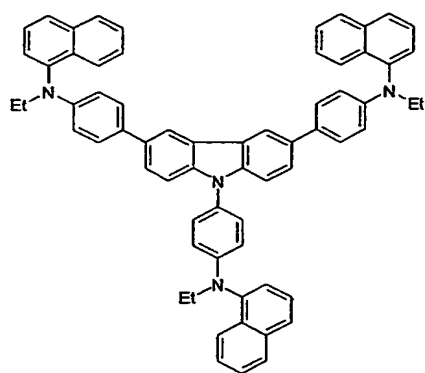
formula 233



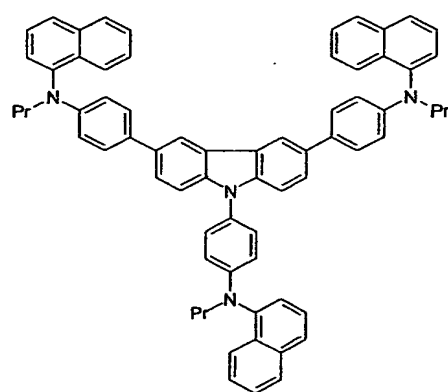
formula 234



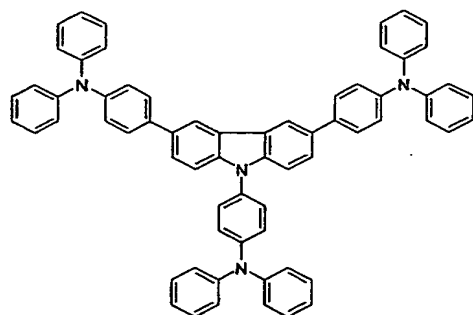
formula 235



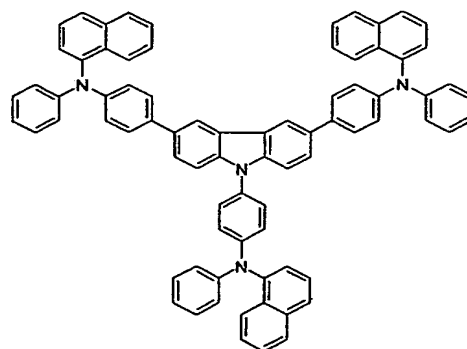
formula 236



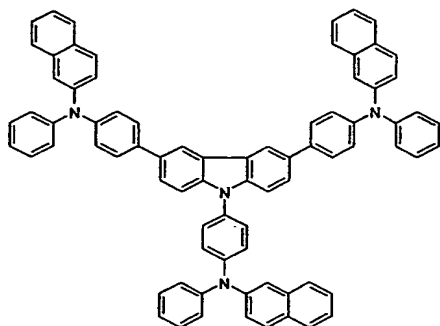
formula 237



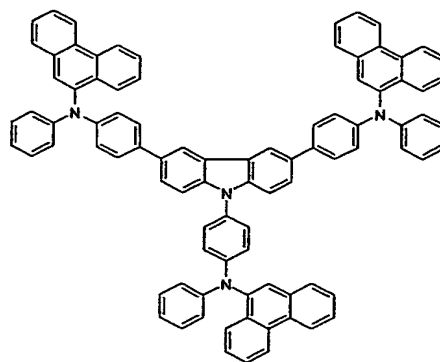
formula 238



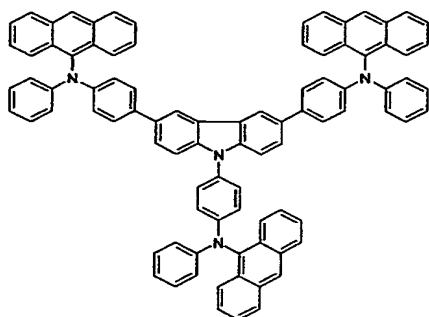
formula 239



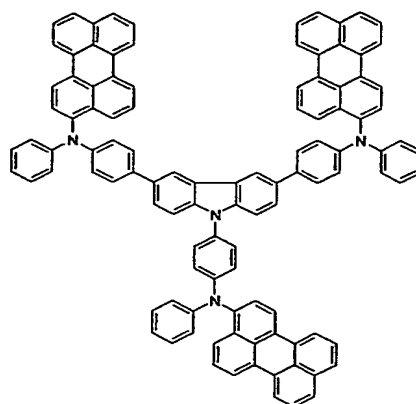
formula 240



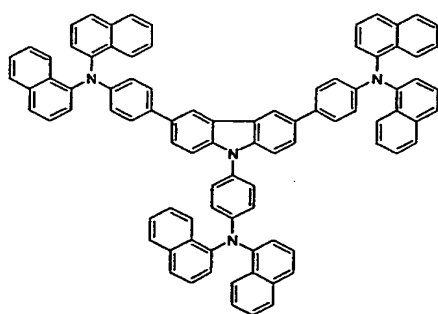
formula 241



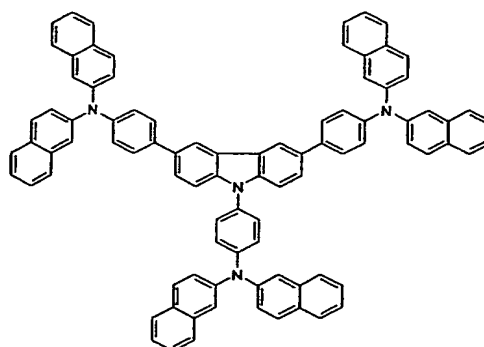
formula 242



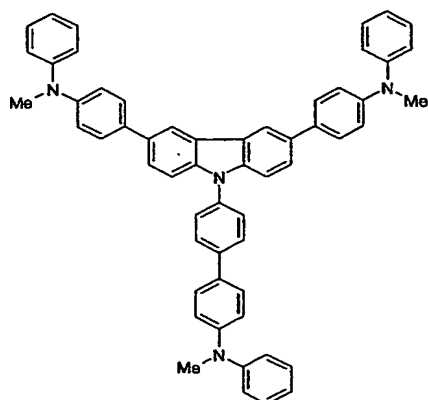
formula 243



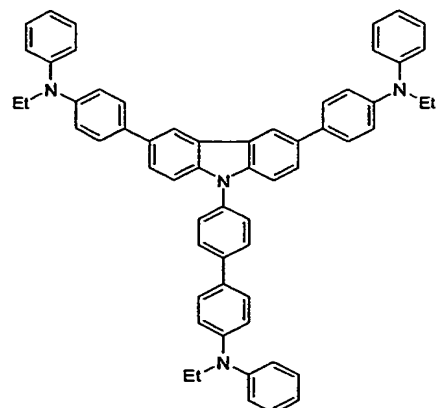
formula 244



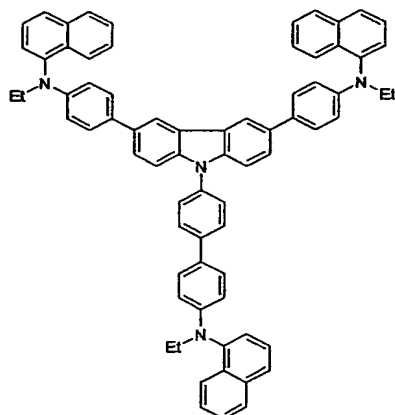
formula 245



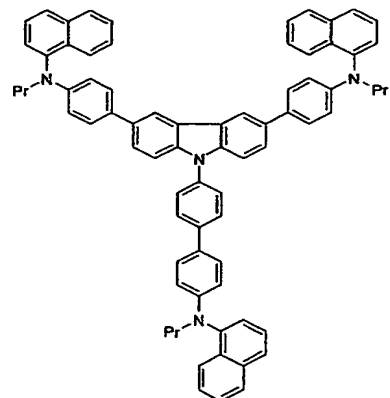
formula 246



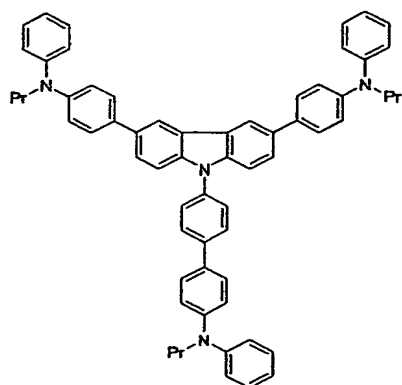
formula 247



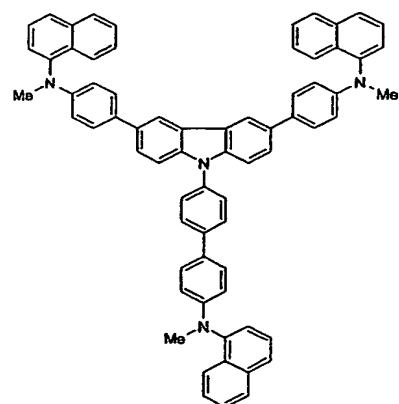
formula 248



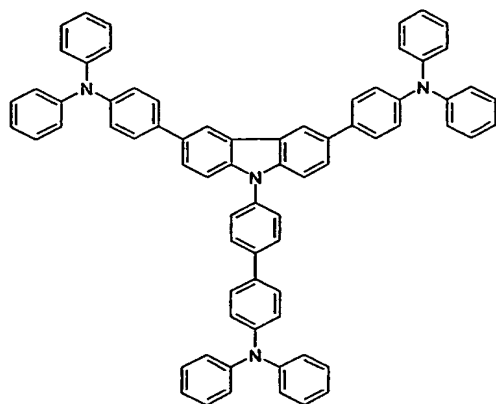
formula 249



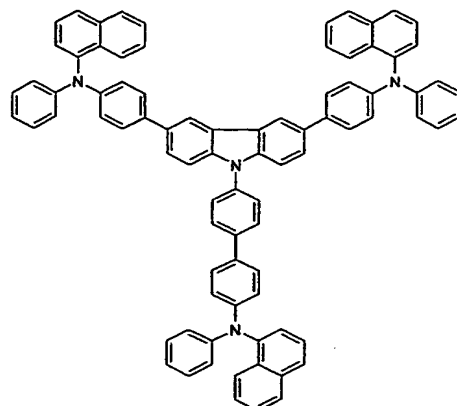
formula 250



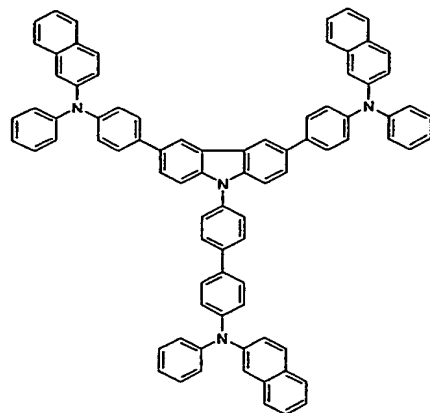
formula 251



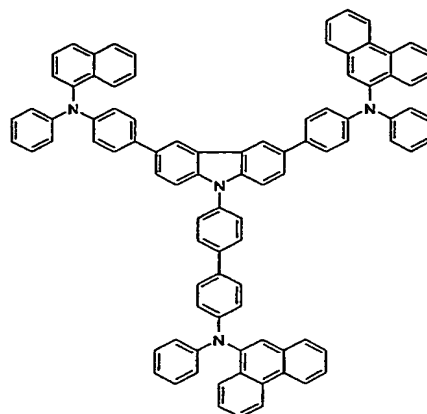
formula 252



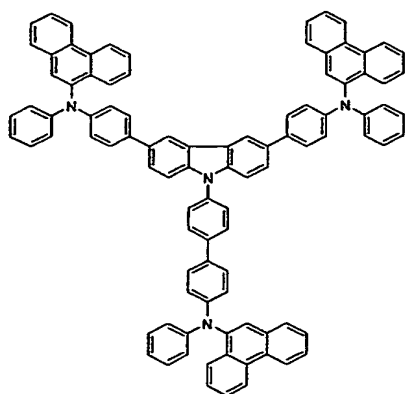
formula 253



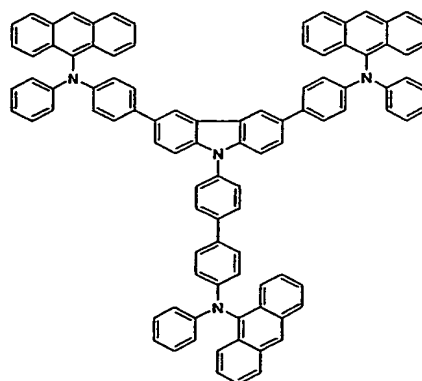
formula 254



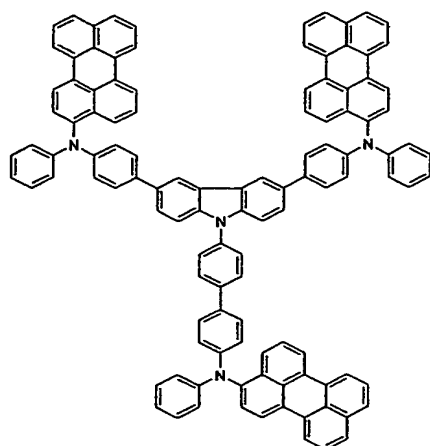
formula 255



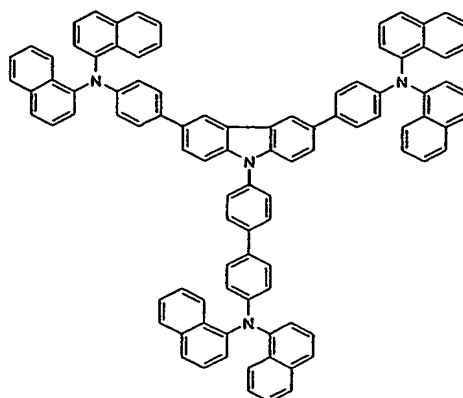
formula 256



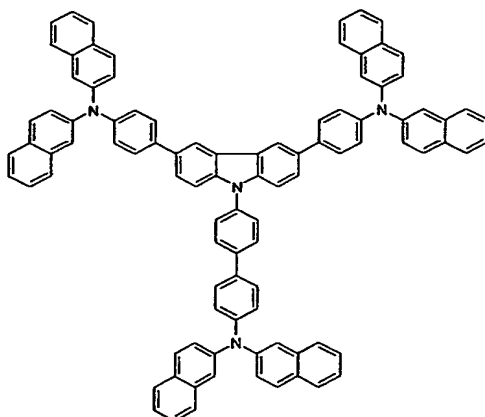
formula 257



formula 258



formula 259



formula 260

5           The organic compounds represented by the above  
formulae may be synthesized from their starting  
materials through three to eight processing steps. In  
one embodiment of the synthetic process, the above  
compounds can be prepared from carbazole. First,  
10 carbazole is treated with a halogen atom or halogenated  
benzene to form a starting material substituted with  
halogen or halogenated benzene. Next, a compound  
corresponding to each of A, B, C, D or R1-R10 of the  
above formula 1 is introduced to the starting material  
15 to substitute for the halogen atom of the starting  
material, thereby forming a desired compound. In the

process, a catalyst may be used. There is no particular limitation in the selection of a halogen atom. Generally, bromine, chlorine, etc. may be used.

It will be appreciated that a suitable synthetic  
5 process can be designed by one skilled in the art with reference to the structural formula of the compound according to the present invention.

Synthetic processes for some compounds will be described in the following Examples.

10 FIG. 1 shows a preferred embodiment of the organic electroluminescence device. The organic compound according to the present invention can be used in at least one organic material layer disposed between an anode and cathode, i.e., at least one layer selected  
15 from the group consisting of a hole injection layer, hole transport layer and a light emitting layer. More particularly, the compound can be used in a hole injection layer, hole transport layer, hole injection/hole transport layer, or a hole injection/hole  
20 transport/light emitting layer.

Meanwhile, it is known that a host material having a large energy gap, for example CBP, is doped with an organic phosphorescent material such as phenylpyridine iridium to provide a high-efficiency device  
25 successfully. This indicates that limited efficiency by the singlet-singlet transition may be overcome by triplet-triplet transition. Therefore, when the novel hole injection material according to the present invention is applied as a host material for  
30 phosphorescence-based luminescence, it will be possible to obtain an organic electroluminescence device having significantly improved luminous efficiency and lifespan



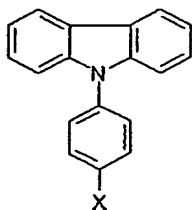
(C. Adachi, M. A. Baldo, and S. R. Forrest, *Applied Physics Letter*, 77, 904, 2000., C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, and R. C. Kwong, *Applied Physics Letter*, 78, 1622, 2001).

5           According to the present invention, the organic electroluminescence devices comprising the compounds represented by the above formulae 1-3 and 28-260 in organic material layers can provide significantly improved efficiency and lifespan and show excellent  
10   stability.

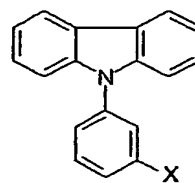
#### Best Mode for Carrying Out the Invention

Hereinafter, synthetic processes of the organic compound represented by the above formula 1 and  
15   manufacture of organic electroluminescence devices using the same will be described in more detail through Examples and Comparative Examples. It is to be understood that the following examples are illustrative only and the present invention is not limited thereto.

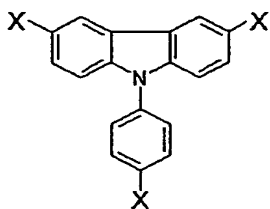
20           In order to prepare the compound represented by the above formula 1, the compounds represented by the following formulae a-h may be used as starting materials.



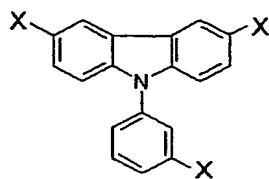
[formula a]



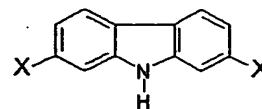
[formula b]



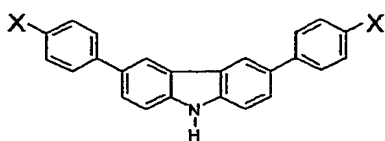
[formula c]



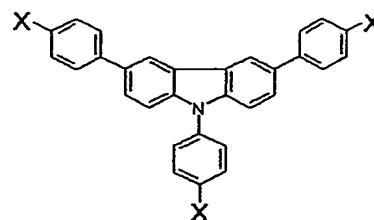
[formula d]



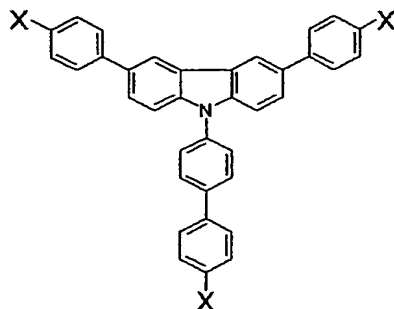
[formula e]



[formula f]



[formula g]



[formula h]

In the above formulae a-h, X represents a halogen atom. There is no particular limitation in the selection of a halogen atom. In the following examples, the compounds represented by formulae a-h wherein X is Br are selected as starting materials. The starting materials are prepared according to the following Preparation Examples 1 to 8.

**<Preparation Example 1> Preparation of the starting material represented by formula a**

Carbazole (5.00 g, 29.9 mmol), 1-bromo-4-iodobenzene (9.30 g, 32.9 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (16.5 g, 120

mmol), Cu (3.80 g, 59.8 mmol) and 18-crown-6 (0.40 g, 1.49 mmol) were refluxed in 50 ml of o-dichlorobenzene for 15 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and the precipitate was filtered off. The filtrate was washed with water three times, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. The reaction mixture was purified by column chromatography to obtain the compound represented by formula a as starting material (5.85 g, 61%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.13-8.11(d, 2H), 7.71-7.69(d, 2H), 7.44-7.21(m, 8H); MS [M+H] 322.

**<Preparation Example 2> Preparation of the starting material represented by formula b**

Carbazole (5.00 g, 29.9 mmol), 1-bromo-3-iodobenzene (9.30 g, 32.9 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (16.5 g, 120 mmol), Cu (3.80 g, 59.8 mmol) and 18-crown-6 (0.40 g, 1.49 mmol) were refluxed in 50 ml of o-dichlorobenzene for 15 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and the precipitate was filtered off. The filtrate was washed with water three times, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. The reaction mixture was purified by column chromatography to obtain the compound represented by formula b as starting material (5.85 g, 61%). MS [M+H] 322.

**<Preparation Example 3> Preparation of the starting material represented by formula c**

The starting material represented by formula a (1.50 g, 4.66 mmol) was dissolved in dimethylformamide (DMF, 20 ml) and N-bromosuccinimide (NBS, 1.82 g, 10.2 mmol) was added thereto. The reaction mixture was reacted at 50-60°C for 2 hours and water (15 ml) was

added thereto. The resultant precipitate was filtered, washed with water and then recrystallized in dichloromethane/n-hexane to obtain the compound represented by formula c as starting material (1.93 g, 5 86%).  $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 8.17(s, 2H), 7.75-7.74(d, 2H), 7.51-7.48(d, 2H), 7.38-7.35(d, 2H), 7.22-7.19(d, 2H); MS [M+H] 478.

**<Preparation Example 4> Preparation of the starting material represented by formula d**

10 The starting material represented by formula b (1.50 g, 4.66 mmol) was dissolved in dimethylformamide (DMF, 20 ml) and N-bromosuccinimide (NBS, 1.82 g, 10.2 mmol) was added thereto. The reaction mixture was reacted at 50-60°C for 2 hours and water (15 ml) was 15 added thereto. The resultant precipitate was filtered, washed with water and then recrystallized in dichloromethane/n-hexane to obtain the compound represented by formula d as starting material (1.93 g, 86%). MS[M+H] 478.

20 **<Preparation Example 5> Preparation of the starting material represented by formula e**

2,5-dibromonitrobenzene (12.0 g, 42.7 mmol) was dissolved in dimethylformamide (DMF, 80 ml), Cu (6.0 g, 93.94 mmol) was added thereto, and then the reaction 25 mixture was reacted at 120°C for 3 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature, the insoluble material was filtered off and the filtrate was concentrated. The resultant product was recrystallized in ethanol to obtain 4,4'-dibromo-2,2'-dinitrobiphenyl 30 (10.2 g, 60%). MS[M+] 354.

4,4'-dibromo-2,2'-dinitrobiphenyl (6.1 g, 15.17 mmol) was stirred in HCl 30 ml/EtOH 75 ml, Sn powder

(7.2 g, 60.68 mmol) was added thereto, and then the reaction mixture was refluxed for 24 hours. Next, the reaction mixture was cooled to room temperature, neutralized with 10% NaOH solution, and then  
5 recrystallized in ethanol to obtain 4,4'-dibromo-2,2'-diaminobiphenyl (3.5 g, 67%). MS[M+H] 341.

4,4'-dibromo-2,2'-diaminobiphenyl (3.5 g, 10.23 mmol) was dissolved in phosphoric acid and heated at 190°C for 24 hours. The reaction mixture was cooled to  
10 room temperature and then NaHCO<sub>3</sub> (aq) was gradually added thereto to form a solid. Then, the solid was filtered to obtain 2,7-dibromocarbazole (2.2 g, 66%), the compound represented by formula e. MS[M+] 323.

**<Preparation Example 6> Preparation of the  
15 starting material represented by formula f**

3,6-dibromocarbazole (1.63 g, 5.00 mmol), 4-bromophenylboronic acid (2.95 g, 15.0 mmol), 2M potassium carbonate solution (10 ml) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium (29.0 mg, 0.25  
20 mmol) were added to 100 ml of THF. The reaction mixture was stirred under reflux for about 24 hours and then cooled to room temperature. Next, the reaction mixture was introduced into toluene and brine and the toluene layer was separated. The separated layer was dried over  
25 MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated. Then, the reaction mixture was purified by column chromatography to obtain the compound represented by formula f as starting material (1.15 g, 48%). <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 10.1(s, 1H), 7.77(s, 2H), 7.49-7.46(m, 6H), 7.37(d, 4H), 7.30(d, 2H); MS [M+H] 476.  
30

**<Preparation Example 7> Preparation of the starting material represented by formula g**

The compound represented by formula f (1.43 g, 3.00 mmol), 1-bromo-4-iodobenzene (1.87 g, 6.60 mmol),  $K_2CO_3$  (3.32 g, 24 mmol), Cu (0.76 g, 12.0 mmol) and 18-crown-6 (0.08 g, 0.30 mmol) were refluxed in 10 ml of o-dichlorobenzene for 15 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and the precipitate was filtered off. The filtrate was washed with water three times, dried over  $MgSO_4$  and concentrated under reduced pressure. The reaction mixture was purified by column chromatography to obtain the compound represented by formula g as starting material (1.02 g, 54%).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ) 7.77(s, 2H), 7.49-7.40(m, 8H), 7.37(d, 4H), 7.30(d, 2H), 7.20(d, 2H); MS [M+H] 630.

**<Preparation Example 8> Preparation of the starting material represented by formula h**

The compound represented by formula c (2.40 g, 5.00 mmol), 4-bromophenylboronic acid (3.94 g, 20.0 mmol), 2M potassium carbonate solution (20 ml) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium (58.0 mg, 0.50 mmol) were added to 100 ml of THF. The reaction mixture was stirred under reflux for about 24 hours and then cooled to room temperature. Next, the reaction mixture was introduced into toluene and brine and the toluene layer was separated. The separated layer was dried over  $MgSO_4$ , filtered and concentrated. Then, the reaction mixture was purified by column chromatography to obtain the compound represented by formula h as starting material (2.09 g, 59%).  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ) 7.77(s, 2H), 7.50-7.46(m, 10H), 7.37(m, 6H), 7.30(m, 4H); MS [M+H] 706.

**<Example 1> Preparation of the compound**

**represented by formula 61**

The compound represented by formula c (1.00 g, 2.08 mmol), diphenylamine (1.16 g, 6.86 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.125 g, 0.13 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.04 g, 0.2 mmol) and sodium tert-butoxide (1.80 g, 18.7 mmol) were added to xylene (40 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 61 (1.16 g, 75%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6.78(d, 2H), 6.96(m, 14H), 7.12(m, 6H), 7.25(s, 2H), 7.5-7.51(m, 14H), 7.65(d, 2H); MS [M+H] 745.

**<Example 2> Preparation of the compound represented by formula 62**

The compound represented by formula c (1.00 g, 2.08 mmol), N-phenyl-1-naphthylamine (1.50 g, 6.86 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.125 g, 0.13 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.04 g, 0.2 mmol) and sodium tert-butoxide (1.80 g, 18.7 mmol) were added to xylene (40 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 62 (1.46 g, 79%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6.78(d, 2H), 6.96-7.12(m, 14H), 7.25(s, 2H), 7.5-7.51(m, 8H),

7.65-7.66(m, 8H), 7.80-7.81(m, 6H), 8.11-8.12(m, 6H); MS [M+H] 895.

**<Example 3> Preparation of the compound represented by formula 63**

5       The compound represented by formula c (1.00 g, 2.08 mmol), N-phenyl-2-naphthylamine (1.50 g, 6.86 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.125 g, 0.13 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.04 g, 0.2 mmol) and sodium tert-butoxide (1.80 g, 18.7 mmol) were added to xylene (40 ml) and the mixture was  
10       refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by  
15       column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 63 (1.21 g, 65%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6.78(d, 2H), 6.96-7.0(m, 8H), 7.12(m, 3H), 7.25-7.29(m, 8H), 7.51-7.73(m, 16H), 7.94-8.05(m, 9H); MS [M+H] 895.

20       **<Example 4> Preparation of the compound represented by formula 64**

      The compound represented by formula c (1.00 g, 2.08 mmol), N-phenyl-(9-phenanthrenyl)amine (1.85 g, 6.86 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.125 g, 0.13 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub>  
25       (0.04 g, 0.2 mmol) and sodium tert-butoxide (1.80 g, 18.7 mmol) were added to xylene (40 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O.  
30       The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl



acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 64 (0.93 g, 43%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6.78(d, 2H), 6.96-6.97(m, 8H), 7.12(t, 3H), 7.25(s, 2H), 7.41(m, 3H), 7.5-7.51(m, 8H), 7.65(d, 2H), 8.32-8.38(m, 12H), 8.62(d, 6H), 9.43(m, 6H); MS [M+H] 1045.

**<Example 5> Preparation of the compound represented by formula 65**

The compound represented by formula c (1.00 g, 2.08 mmol), N-phenyl-(9-anthrenyl)amine (1.85 g, 6.86 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.125 g, 0.13 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.04 g, 0.2 mmol) and sodium tert-butoxide (1.80 g, 18.7 mmol) were added to xylene (40 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 65 (1.24 g, 57%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6.78(d, 2H), 6.96-6.6.98(m, 8H), 7.12(t, 3H), 7.23(s, 2H), 7.5-7.51(m, 8H), 7.65-7.66(m, 7H), 7.81-7.84(m, 10H), 8.14-8.15(m, 12H); MS [M+H] 1045.

**<Example 6> Preparation of the compound represented by formula 68**

The compound represented by formula c (1.00 g, 2.08 mmol), di-(1-naphthyl)amine (1.85 g, 6.86 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.125 g, 0.13 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.04 g, 0.2 mmol) and sodium tert-butoxide (1.80 g, 18.7 mmol) were added to xylene (40 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and

added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 68 (1.04 g, 48%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6.78(d, 2H), 7.0-7.05(m, 8H), 7.25(s, 2H), 7.50-7.66(m, 16H), 7.80-7.81(m, 12H), 8.11-8.16(m, 12H); MS [M+H] 1045.

**<Example 7> Preparation of the compound represented by formula 69**

The compound represented by formula c (1.00 g, 2.08 mmol), di-(2-naphthyl)amine (1.85 g, 6.86 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.125 g, 0.13 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.04 g, 0.2 mmol) and sodium tert-butoxide (1.80 g, 18.7 mmol) were added to xylene (40 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 69 (0.89 g, 41%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6.78(d, 2H), 7.0(d, 2H), 7.26-7.29(m, 14H), 7.5-7.53(m, 16H), 7.94-8.05(m, 18H); MS [M+H] 1045.

**<Example 8> Preparation of the compound represented by formula 71**

The compound represented by formula c (1.50 g, 3.13 mmol), p,p'-ditolylamine (2.03 g, 10.3 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.19 g, 0.21 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.06 g, 0.31 mmol) and sodium tert-butoxide (1.05 g, 10.96 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for

about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 71 (1.31 g, 50%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 2.55(s, 18H), 6.48-6.70(m, 16H), 6.95-7.01(m, 14H), 7.2-7.35(m, 4H); MS [M+H] 829.

**<Example 9> Preparation of the compound represented by formula 72**

The compound represented by formula c (1.50 g, 3.13 mmol), m,m'-ditolylamine (1.96 ml, 10.3 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.19 g, 0.21 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.06 g, 0.31 mmol) and sodium tert-butoxide (1.05 g, 10.96 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 72 (1.55 g, 60%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 2.55(s, 18H), 6.48-6.70(m, 16H), 6.95-7.01(m, 14H), 7.2-7.35(m, 4H); MS [M+H] 829.

**<Example 10> Preparation of the compound represented by formula 89**

The compound represented by formula c (1.50 g, 3.13 mmol), 3-methyldiphenylamine (1.88 g, 10.3 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.19 g, 0.21 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.06 g, 0.31

mmol) and sodium tert-butoxide (1.05 g, 10.96 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 89 (1.62 g, 66%). MS[M+H] 787.

**<Example 11> Preparation of the compound represented by formula 95**

The compound represented by formula c (1.50 g, 3.13 mmol), N-(3-methylphenyl)-1-naphthylamine (2.40 g, 10.3 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.19 g, 0.21 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.06 g, 0.31 mmol) and sodium tert-butoxide (1.05 g, 10.96 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 95 (1.92 g, 65%). MS[M+H] 937.

**<Example 12> Preparation of the compound represented by formula 96**

The compound represented by formula c (1.50 g, 3.13 mmol), N-(4-methylphenyl)-1-naphthylamine (2.40 g, 10.3 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.19 g, 0.21 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.06 g, 0.31 mmol) and sodium tert-butoxide (1.05 g, 10.96 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was

refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub>, and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 96 (1.92 g, 65%). MS[M+H] 937.

**<Example 13> Preparation of the compound represented by formula 101**

The compound represented by formula c (1.50 g, 3.13 mmol), N-(3-methylphenyl)-2-naphthylamine (2.40 g, 10.3 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.19 g, 0.21 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.06 g, 0.31 mmol) and sodium tert-butoxide (1.05 g, 10.96 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub>, and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 101 (1.92 g, 65%). MS[M+H] 937.

**<Example 14> Preparation of the compound represented by formula 102**

The compound represented by formula c (1.50 g, 3.13 mmol), N-(4-methylphenyl)-2-naphthylamine (2.40 g, 10.3 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.19 g, 0.21 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.06 g, 0.31 mmol) and sodium tert-butoxide (1.05 g, 10.96 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room

temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 102 (1.92 g, 65%). MS[M+H] 937.

**<Example 15> Preparation of the compound represented by formula 113**

The compound represented by formula d (1.00 g, 2.08 mmol), diphenylamine (1.16 g, 6.86 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.125 g, 0.13 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.04 g, 0.2 mmol) and sodium tert-butoxide (1.80 g, 18.7 mmol) were added to xylene (40 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 113 (1.16 g, 75%). MS[M+H] 745.

**<Example 16> Preparation of the compound represented by formula 114**

The compound represented by formula d (1.00 g, 2.08 mmol), N-phenyl-1-naphthylamine (1.50 g, 6.86 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.125 g, 0.13 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.04 g, 0.2 mmol) and sodium tert-butoxide (1.80 g, 18.7 mmol) were added to xylene (40 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and

then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 114 (1.46 g, 79%). MS[M+H] 895.

5           **<Example 17> Preparation of the compound represented by formula 115**

The compound represented by formula d (1.00 g, 2.08 mmol), N-phenyl-2-naphthylamine (1.50 g, 6.86 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.125 g, 0.13 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.04 g, 0.2 mmol) and sodium tert-butoxide (1.80 g, 18.7 mmol) were added to xylene (40 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. 15 The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 115 (1.21 g, 65%). MS[M+H] 895.

20           **<Example 18> Preparation of the compound represented by formula 116**

The compound represented by formula d (1.50 g, 3.13 mmol), 3-methyldiphenylamine (1.88 g, 10.3 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.19 g, 0.21 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.06 g, 0.31 mmol) and sodium tert-butoxide (1.05 g, 10.96 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic 25 layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl

acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 116 (1.62 g, 66%). MS[M+H] 787.

**<Example 19> Preparation of the compound represented by formula 120**

5           The compound represented by formula d (1.50 g, 3.13 mmol), N-(3-methylphenyl)-1-naphthylamine (2.40 g, 10.3 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.19 g, 0.21 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.06 g, 0.31 mmol) and sodium tert-butoxide (1.05 g, 10.96 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was  
10           refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by  
15           column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 120 (1.92 g, 65%). MS[M+H] 937.

**<Example 20> Preparation of the compound represented by formula 121**

20           The compound represented by formula d (1.50 g, 3.13 mmol), N-(3-methylphenyl)-2-naphthylamine (2.40 g, 10.3 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.19 g, 0.21 mmol), P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.06 g, 0.31 mmol) and sodium tert-butoxide (1.05 g, 10.96 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was  
25           refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by  
30           column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 121 (1.92 g, 65%). MS[M+H] 937.



**<Example 21> Preparation of the compound represented by formula 192**

1) The compound represented by formula e (5.0 g, 15.38 mmol) and di-tert-butyl-dicarbonate (5.04 g, 23.08 mmol) were dissolved in 50 ml of THF and 4-(dimethylamino)pyridine (0.19 g, 1.54 mmol) was added thereto. Then, the reaction mixture was reacted at room temperature for 24 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was concentrated and recrystallized in ethanol to obtain a product (6.16 g, 94%).

2) The product obtained from step 1) (6.16 g, 14.49 mmol), diphenylamine (5.89 g, 34.78 mmol), sodium tert-butoxide (4.18 g, 43.47 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.17 g, 0.29 mmol) and P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.06 g, 0.29 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain a compound (5.88 g, 67%).

3) The compound obtained from step 2) (5.88 g, 9.77 mmol) was dissolved in trifluoroacetic acid/chloroform = 50 ml/50 ml and the solution was refluxed for 3 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature, quenched with aqueous NaOH solution, extracted with methylene chloride (MC) and then washed with water many times. The resultant product was dried over magnesium sulfate and allowed to evaporate. The crude product was purified by column chromatography

(ethyl acetate/hexane = 1/9) to obtain a compound (2.9 g, 59%).

4) The product obtained from step 3) (2.9 g, 5.78 mmol), 4-bromophenyl-diphenylamine (1.36 g, 4.21 mmol),  
5 Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.05 g, 0.084 mmol) and P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.017 g, 0.084 mmol) and sodium tert-butoxide (1.21 g, 12.63 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room  
10 temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by  
15 formula 192 (1.5 g, 49%). MS[M+H] 745.

**<Example 22> Preparation of the compound represented by formula 193**

1) The compound represented by formula e (5.0 g, 15.38 mmol) and di-tert-butyl-dicarbonate (5.04 g, 23.08  
20 mmol) were dissolved in 50 ml of THF and 4-(dimethylamino)pyridine (0.19 g, 1.54 mmol) was added thereto. Then, the reaction mixture was reacted at room temperature for 24 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was concentrated and  
25 recrystallized in ethanol to obtain a product (6.16 g, 94%).

2) The product obtained from step 1) (6.16 g, 14.49 mmol), N-phenyl-1-naphthylamine (7.63 g, 34.78 mmol), sodium tert-butoxide (4.18 g, 43.47 mmol),  
30 Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.17 g, 0.29 mmol) and P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.06 g, 0.29 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the

reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain a compound (6.0 g, 59%).

3) The compound obtained from step 2) (6.0 g, 8.54 mmol) was dissolved in trifluoroacetic acid/chloroform = 50 ml/50 ml and the solution was refluxed for 3 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature, quenched with aqueous NaOH solution, extracted with methylene chloride and then washed with water many times. The resultant product was dried over magnesium sulfate and allowed to evaporate. The crude product was purified by column chromatography (ethyl acetate/hexane = 1/9) to obtain a compound (3.8 g, 74%).

4) The product obtained from step 3) (3.8 g, 6.31 mmol), 4-bromophenyl-N-phenyl-1-naphthylamine (1.57 g, 4.21 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.05 g, 0.084 mmol) and P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.017 g, 0.084 mmol) and sodium tert-butoxide (1.21 g, 12.63 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 193 (1.2 g, 32%). MS[M+H] 895.

**<Example 23> Preparation of the compound represented by formula 194**

1) The compound represented by formula e (5.0 g,

15.38 mmol) and di-tert-butyl-dicarbonate (5.04 g, 23.08 mmol) were dissolved in 50 ml of THF and 4-(dimethylamino)pyridine (0.19 g, 1.54 mmol) was added thereto. Then, the reaction mixture was reacted at room temperature for 24 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was concentrated and recrystallized in ethanol to obtain a product (6.16 g, 94%).

2) The product obtained from step 1) (6.16 g, 14.49 mmol), N-phenyl-2-naphthylamine (7.63 g, 34.78 mmol), sodium tert-butoxide (4.18 g, 43.4 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.17 g, 0.29 mmol) and  $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  (0.06 g, 0.29 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and  $\text{H}_2\text{O}$ . The organic layer was separated, dried over  $\text{MgSO}_4$  and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain a compound (6.0 g, 59%).

3) The compound obtained from step 2) (6.0 g, 8.54 mmol) was dissolved in trifluoroacetic acid/chloroform = 50 ml/50 ml and the solution was refluxed for 3 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature, quenched with aqueous NaOH solution, extracted with methylene chloride and then washed with water many times. The resultant product was dried over magnesium sulfate and allowed to evaporate. The crude product was purified by column chromatography (ethyl acetate/hexane = 1/9) to obtain a compound (3.8 g, 74%).

4) The product obtained from step 3) (3.8 g, 6.31 mmol), 4-bromophenyl-N-phenyl-2-naphthylamine (1.57 g,

4.21 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.05 g, 0.084 mmol) and  $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  (0.017 g, 0.084 mmol) and sodium tert-butoxide (1.21 g, 12.63 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of  
5 the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and  $\text{H}_2\text{O}$ . The organic layer was separated, dried over  $\text{MgSO}_4$  and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl  
10 acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 194 (1.2 g, 32%). MS[M+H] 895.

**<Example 24> Preparation of the compound represented by formula 197**

1) The compound represented by formula e (5.0 g, 15.38 mmol) and di-tert-butyl-dicarbonate (5.04 g, 23.08 mmol) were dissolved in 50 ml of THF and 4-(dimethylamino)pyridine (0.19 g, 1.54 mmol) was added thereto. Then, the reaction mixture was reacted at room temperature for 24 hours. After the completion of the  
20 reaction, the reaction mixture was concentrated and recrystallized in ethanol to obtain a product (6.16 g, 94%).

2) The product obtained from step 1) (6.16 g, 14.49 mmol), 3-methyl-diphenylamine (6.37 g, 34.78 mmol), sodium tert-butoxide (4.18 g, 43.47 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.17 g, 0.29 mmol) and  $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  (0.06 g, 0.29 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room  
30 temperature and added to a mixed solution of THF and  $\text{H}_2\text{O}$ . The organic layer was separated, dried over  $\text{MgSO}_4$  and then concentrated. The resultant product was purified by

column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain a compound (6.3 g, 69%).

3) The compound obtained from step 2) (6.3 g, 10.0 mmol) was dissolved in trifluoroacetic acid/chloroform =  
5 50 ml/50 ml and the solution was refluxed for 3 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature, quenched with aqueous NaOH solution, extracted with methylene chloride and then washed with water many times. The resultant product was dried over magnesium  
10 sulfate and allowed to evaporate. The crude product was purified by column chromatography (ethyl acetate/hexane = 1/9) to obtain a compound (3.8 g, 71%).

4) The product obtained from step 3) (3.8 g, 7.17 mmol), 4-bromophenyl-(3-methyl)-diphenylamine (1.42 g,  
15 4.21 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.05 g, 0.084 mmol) and  $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  (0.017 g, 0.084 mmol) and sodium tert-butoxide (1.21 g, 12.63 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room  
20 temperature and added to a mixed solution of THF and  $\text{H}_2\text{O}$ . The organic layer was separated, dried over  $\text{MgSO}_4$  and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by  
25 formula 197 (1.2 g, 36%). MS[M+H] 787.

**<Example 25> Preparation of the compound represented by formula 218**

1) The compound represented by formula e (5.0 g, 15.38 mmol) and di-tert-butyl-dicarbonate (5.04 g, 23.08  
30 mmol) were dissolved in 50 ml of THF and 4-(dimethylamino)pyridine (0.19 g, 1.54 mmol) was added thereto. Then, the reaction mixture was reacted at room

temperature for 24 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was concentrated and recrystallized in ethanol to obtain a product (6.16 g, 94%).

5           2) The product obtained from step 1) (6.16 g, 14.49 mmol), diphenylamine (5.89 g, 34.78 mmol), sodium tert-butoxide (4.18 g, 43.47 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.17 g, 0.29 mmol) and  $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  (0.06 g, 0.29 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3  
10 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and  $\text{H}_2\text{O}$ . The organic layer was separated, dried over  $\text{MgSO}_4$  and then concentrated. The resultant product was purified by  
15 column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain a compound (5.88 g, 67%).

3) The compound obtained from step 2) (5.88 g, 9.77 mmol) was dissolved in trifluoroacetic acid/chloroform = 50 ml/50 ml and the solution was  
20 refluxed for 3 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature, quenched with aqueous NaOH solution, extracted with methylene chloride and then washed with water many times. The resultant product was dried over magnesium sulfate and allowed to evaporate. The crude  
25 product was purified by column chromatography (ethyl acetate/hexane = 1/9) to obtain a compound (2.9 g, 59%).

4) The product obtained from step 3) (2.9 g, 57.8 mmol), 4-bromophenyl-N-phenyl-1-naphthylamine (1.57 g, 4.21 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.05 g, 0.084 mmol) and  $\text{P}(\text{t-Bu})_3$   
30 (0.017 g, 0.084 mmol) and sodium tert-butoxide (1.21 g, 12.63 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of

the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by  
5 column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 218 (1.5 g, 49%). MS[M+H] 795.

**<Example 26> Preparation of the compound represented by formula 219**

10 1) The compound represented by formula e (5.0 g, 15.38 mmol) and di-tert-butyl-dicarbonate (5.04 g, 23.08 mmol) were dissolved in 50 ml of THF and 4-(dimethylamino)pyridine (0.19 g, 1.54 mmol) was added thereto. Then, the reaction mixture was reacted at room  
15 temperature for 24 hours. After the completion of the reaction, the reaction mixture was concentrated and recrystallized in ethanol to obtain a product (6.16 g, 94%).

2) The product obtained from step 1) (6.16 g, 14.49 mmol), N-phenyl-2-naphthylamine (7.63 g, 34.78  
20 mmol), sodium tert-butoxide (4.18 g, 43.47 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.17 g, 0.29 mmol) and P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.06 g, 0.29 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of the  
25 reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl  
30 acetate/n-hexane to obtain a compound (6.0 g, 59%).

3) The compound obtained from step 2) (6.0 g, 8.54 mmol) was dissolved in trifluoroacetic acid/chloroform =



50 ml/50 ml and the solution was refluxed for 3 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature, quenched with aqueous NaOH solution, extracted with methylene chloride and then washed with water many  
5 times. The resultant product was dried over magnesium sulfate and allowed to evaporate. The crude product was purified by column chromatography (ethyl acetate/hexane = 1/9) to obtain a compound (3.8 g, 74%).

4) The product obtained from step 3) (3.8 g, 6.31  
10 mmol), 4-bromophenyl-N-phenyl-1-naphthylamine (1.57 g, 4.21 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.05 g, 0.084 mmol) and P(t-Bu)<sub>3</sub> (0.017 g, 0.084 mmol) and sodium tert-butoxide (1.21 g, 12.63 mmol) were added to xylene (30 ml) and the mixture was refluxed for about 3 hours. After the completion of  
15 the reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and added to a mixed solution of THF and H<sub>2</sub>O. The organic layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub> and then concentrated. The resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl  
20 acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 219 (1.2 g, 32%). MS[M+H] 895.

**<Example 27> Preparation of the compound represented by formula 252**

The compound represented by formula c (1.00 g,  
25 2.08 mmol), triphenylamine-4-boronic acid (1.99 g, 6.87 mmol), 2M potassium carbonate solution (10 ml) and tetrakis(triphenylphosphine) palladium (0.07 g, 0.06 mmol) were added to 40 ml of THF. The mixture was stirred under reflux for about 24 hours and then cooled  
30 to room temperature. The reaction mixture was added to toluene/brine, and then the toluene layer was separated, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated. The

resultant product was purified by column chromatography and recrystallized in ethyl acetate/n-hexane to obtain the compound represented by formula 252 (1.15 g, 55%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 6.76-6.82(m, 18H), 6.92-6.95(m, 6H),  
5 7.31-7.35(m, 12H), 7.53-7.60(m, 10H), 7.76-8.07(m, 6H); MS [M+H] 973.

**<Example 28> Manufacture of organic light emitting device**

A glass substrate on which a thin film of ITO  
10 (indium tin oxide) was coated to a thickness of 1000Å was immersed in distilled water containing a detergent to wash the substrate with ultrasonic waves. The detergent was a product commercially available from Fisher Co. The distilled water has been filtered twice  
15 by using a filter commercially available from Millipore Co. After washing ITO for 30 minutes, washing with ultrasonic waves was repeated twice for 10 minutes by using distilled water. After the completion of washing with distilled water, washing with ultrasonic waves was  
20 carried out by using isopropyl alcohol, acetone and methanol, in turn. The resultant substrate was dried and transferred to a plasma cleaner. Then, the substrate was cleaned for 5 minutes by using oxygen plasma and transferred to a vacuum deposition device.

25 On the ITO transparent electrode (first electrode) prepared as described above, the compound represented by the above formula 61 was coated to a thickness of 600Å by thermal vacuum deposition, thereby forming a hole injection layer. Next, NPB as a hole transport material  
30 was coated thereon to a thickness of 400Å by vacuum deposition. Additionally, Alq3, which serves as light emitting/electron injection/electron transport material

was coated thereon to a thickness of 500Å by vacuum deposition to complete the formation of a thin film of organic materials. On the Alq3 layer, lithium fluoride (LiF) and aluminum were sequentially vacuum-deposited to  
5 a thickness of 15Å and 2500Å, respectively, to form a cathode (second electrode). In the above process, deposition rate of each organic material was maintained at 0.5-1.0 Å/sec and deposition rates of lithium fluoride and aluminum were maintained at 0.2 Å/sec and  
10 2-3 Å/sec, respectively.

The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 3.87 cd/A under the application of a forward electric field with a drive voltage of 7.17V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

15       **<Example 29> Manufacture of organic light emitting device**

On the ITO transparent electrode prepared as described in Example 28, the compound represented by the above formula 62 was coated to a thickness of 800Å by  
20 thermal vacuum deposition, thereby forming a hole injection layer. Next, NPB as a hole transport material was coated thereon to a thickness of 400Å by vacuum deposition. Additionally, Alq3, which serves as light emitting/electron injection/electron transport material  
25 was coated thereon to a thickness of 300Å by vacuum deposition to complete the formation of a thin film of organic materials. The remaining procedure was the same as Example 28.

The resultant organic electroluminescence device  
30 showed a spectrum having a luminance of 3.86 cd/A under the application of a forward electric field with a drive voltage of 7.8V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

**<Example 30> Manufacture of organic light emitting device**

Example 28 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound  
5 represented by the above formula 63 was used instead of the compound represented by the above formula 61.

The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 3.8 cd/A under the application of a forward electric field with a drive  
10 voltage of 7.8V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

**<Example 31> Manufacture of organic light emitting device**

Example 28 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound  
15 represented by the above formula 64 was used instead of the compound represented by the above formula 61.

The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 3.61 cd/A under the application of a forward electric field with a drive  
20 voltage of 8.1V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

**<Example 32> Manufacture of organic light emitting device**

Example 28 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound  
25 represented by the above formula 69 was used instead of the compound represented by the above formula 61.

The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 3.82 cd/A under the application of a forward electric field with a drive  
30 voltage of 8.0V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

**<Example 33> Manufacture of organic light emitting device**

Example 28 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound represented by the above formula 71 was used instead of the compound represented by the above formula 61.

5       The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 4.4 cd/A under the application of a forward electric field with a drive voltage of 7.6V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

10       **<Example 34> Manufacture of organic light emitting device**

Example 28 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound represented by the above formula 72 was used instead of the compound represented by the above formula 61.

15       The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 4.15 cd/A under the application of a forward electric field with a drive voltage of 7.8V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

20       **<Example 35> Manufacture of organic light emitting device**

Example 28 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound represented by the above formula 89 was used instead of the compound represented by the above formula 61.

25       The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 4.3 cd/A under the application of a forward electric field with a drive voltage of 7.5 at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

30       **<Example 36> Manufacture of organic light emitting device**

Example 28 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound

represented by the above formula 95 was used instead of the compound represented by the above formula 61.

The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 4.5 cd/A under the application of a forward electric field with a drive voltage of 7.3V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

**<Example 37> Manufacture of organic light emitting device**

Example 28 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound represented by the above formula 96 was used instead of the compound represented by the above formula 61.

The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 4.4 cd/A under the application of a forward electric field with a drive voltage of 7.2V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

**<Example 38> Manufacture of organic light emitting device**

Example 28 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound represented by the above formula 113 was used instead of the compound represented by the above formula 61.

The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 4.2 cd/A under the application of a forward electric field with a drive voltage of 7.7V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

**<Example 39> Manufacture of organic light emitting device**

Example 28 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound represented by the above formula 114 was used instead of the compound represented by the above formula 61.

The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 4.1 cd/A under the application of a forward electric field with a drive voltage of 7.6V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

5           **<Example 40> Manufacture of organic light emitting device**

Example 28 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound represented by the above formula 120 was used instead of  
10 the compound represented by the above formula 61.

The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 3.98 cd/A under the application of a forward electric field with a drive voltage of 7.8V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

15           **<Example 41> Manufacture of organic light emitting device**

On the ITO transparent electrode prepared as described in Example 28, the compound represented by the above formula 192 was coated to a thickness of 800Å by  
20 thermal vacuum deposition, thereby forming a hole injection layer. Next, NPB as a hole transport material was coated thereon to a thickness of 300Å by vacuum deposition. Additionally, Alq3, which serves as light emitting/electron injection/electron transport material  
25 was coated thereon to a thickness of 300Å by vacuum deposition to complete the formation of a thin film of organic materials. The remaining procedure was the same as Example 28.

The resultant organic electroluminescence device  
30 showed a spectrum having a luminance of 3.7 cd/A under the application of a forward electric field with a drive voltage of 6.7V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

**<Example 42> Manufacture of organic light emitting device**

Example 41 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound  
5 represented by the above formula 193 was used instead of the compound represented by the above formula 192.

The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 3.6 cd/A under the application of a forward electric field with a drive  
10 voltage of 6.9V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

**<Example 43> Manufacture of organic light emitting device**

Example 41 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound  
15 represented by the above formula 194 was used instead of the compound represented by the above formula 192.

The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 3.5 cd/A under the application of a forward electric field with a drive  
20 voltage of 6.8V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

**<Example 44> Manufacture of organic light emitting device**

Example 41 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound  
25 represented by the above formula 197 was used instead of the compound represented by the above formula 192.

The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 3.9 cd/A under the application of a forward electric field with a drive  
30 voltage of 6.9V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

**<Example 45> Manufacture of organic light emitting device**



Example 41 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound represented by the above formula 218 was used instead of the compound represented by the above formula 192.

- 5       The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 3.8 cd/A under the application of a forward electric field with a drive voltage of 6.8V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

10       **<Example 46> Manufacture of organic light emitting device**

Example 41 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound represented by the above formula 219 was used instead of the compound represented by the above formula 192.

- 15       The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 3.6 cd/A under the application of a forward electric field with a drive voltage of 6.8V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

20       **<Example 47> Manufacture of organic light emitting device**

Example 41 was repeated to manufacture an organic electroluminescence device, except that the compound represented by the above formula 252 was used instead of the compound represented by the above formula 192.

- 25       The resultant organic electroluminescence device showed a spectrum having a luminance of 3.2 cd/A under the application of a forward electric field with a drive voltage of 6.88V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.

- 30       As can be seen from the above Examples, the organic electroluminescence device using the compound according to the present invention as a hole injection

material can provide excellent electroluminescence effect as demonstrated by a luminance of 3.2-4.5 cd/A under a forward electric field of about 6.88V at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>. In other words, when the compound according to the present invention is used as hole injection material in an organic electroluminescence device comprising NPB as hole transport material and Alq3 as light emitting/electron injection/electron transport material, it is possible to improve electroluminescence effect significantly compared to conventional devices.

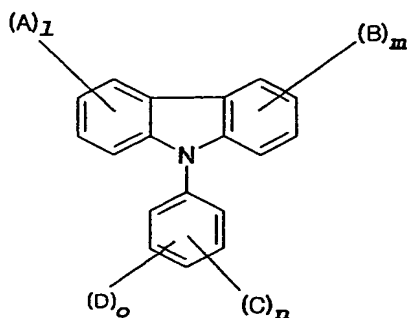
#### **Industrial Applicability**

As can be seen from the foregoing, novel compounds according to the present invention can realize improvements in luminous efficiency and lifespan, when they are used in organic compound layers of an organic electroluminescence (EL) device, which is one of light emitting devices. Therefore, the compound according to the present invention can be advantageously used in the field of electric devices including organic light emitting devices.

**Claims**

1. A compound represented by the following formula 1:

【formula 1】



5

wherein A is  $-\left[ \text{R1}-\overset{\text{R2}}{\underset{|}{\text{N}}}- \right]$  or  $-\left[ \text{R1}-\overset{\text{R2}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{Ar}- \right]$ ;

B is  $-\left[ \text{R3}-\overset{\text{R4}}{\underset{|}{\text{N}}}- \right]$  or  $-\left[ \text{R3}-\overset{\text{R4}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{Ar}- \right]$ ;

C is  $-\left[ \text{R5}-\overset{\text{R6}}{\underset{|}{\text{N}}}- \right]$  or  $-\left[ \text{R5}-\overset{\text{R6}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{Ar}- \right]$ ;

D is H,  $-\left[ \text{R7}-\overset{\text{R8}}{\underset{|}{\text{N}}}- \right]$  or  $-\left[ \text{R9}-\overset{\text{R10}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{Ar}- \right]$ ;

10 R1 to R10 are the same or different and each comprises, only once or repeatedly at least two times, at least one selected from the group consisting of a hydrogen atom; aliphatic hydrocarbon having 1-20 carbon atoms; aromatic hydrocarbon non-substituted or  
 15 substituted with a nitro, nitrile, halogen, alkyl, alkoxy or amino group; silicon group having an aromatic substituent; heterocyclic aromatic hydrocarbon non-substituted or substituted with a nitro, nitrile, halogen, alkyl, alkoxy or amino group; thiophene group  
 20 substituted with a C1-C20 hydrocarbon or C6-C24 aromatic hydrocarbon; and a boron group substituted with an aromatic hydrocarbon;

Ar is an aromatic hydrocarbon non-substituted or substituted with a nitro, nitrile, halogen, alkyl, alkoxy or amino group; and

each of l, m and n is an integer of 1 or more and  
5 o is an integer of 0 or more;

with the proviso that the compound represented by formula 1 wherein R1, R2, R3, R4, R5 and R6 represent hydrogen atoms simultaneously and D is also a hydrogen atom is excluded.

10

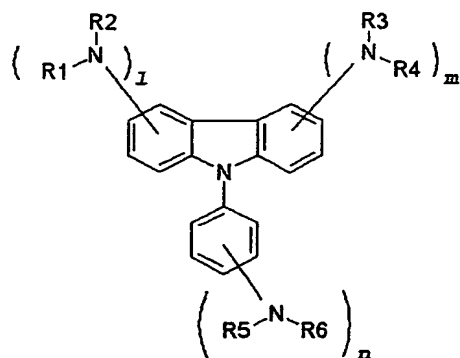
2. The compound according to claim 1, wherein the aromatic hydrocarbon includes phenyl, biphenyl, terphenyl, naphthyl, anthracenyl, phenanthrene, pyrenyl and perylenyl.

15

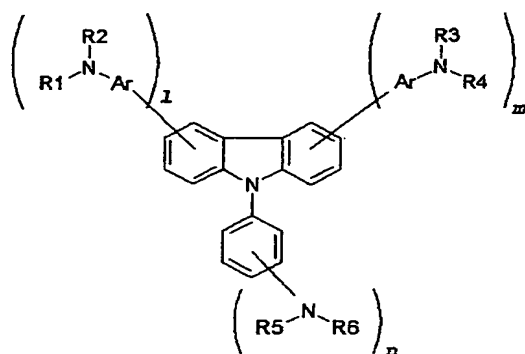
3. The compound according to claim 1, wherein the heteroaromatic hydrocarbon includes thiophene, furan, pyrrole, imidazole, thiazole, oxazole, oxadiazole, thiadiazole, triazole, pyridyl, pyridazyl, pyrazine,  
20 quinoline and isoquinoline.

4. The compound according to claim 1, wherein the compound is represented by any one formula selected from the group consisting of the following formulae 2a-2e:

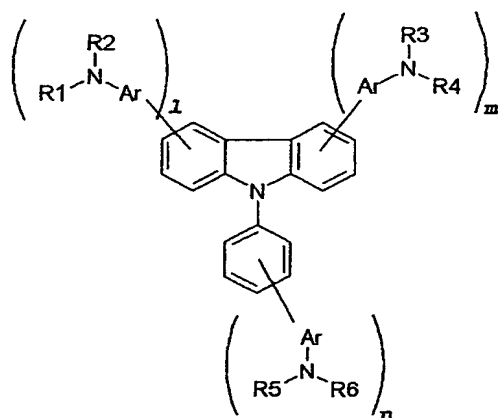
25    **【formula 2a】**



【formula 2b】

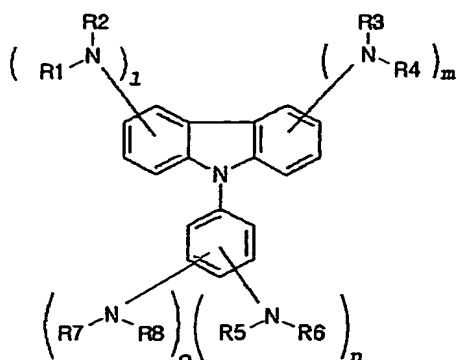


【formula 2c】

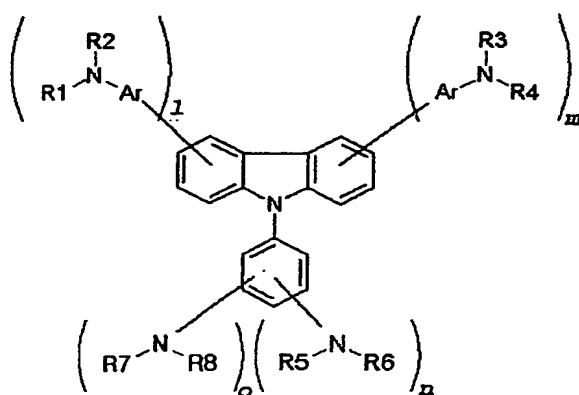


5

【formula 2d】



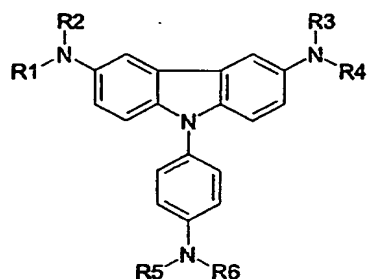
【formula 2e】



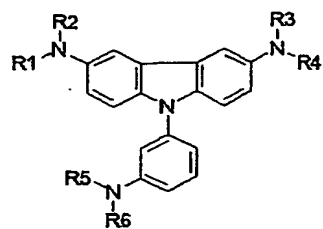
wherein each of  $l$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $o$  and  $R1-R8$  is the same as  
5 defined in claim 1.

5. The compound according to claim 1, wherein the  
compound is represented by any one formula selected from  
the following formulae 3a-3n:

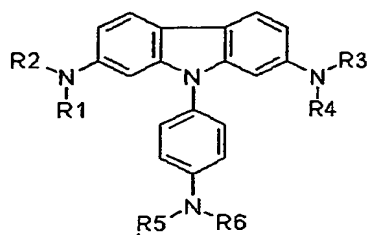
10 【formula 3a】



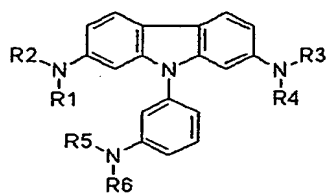
【formula 3b】



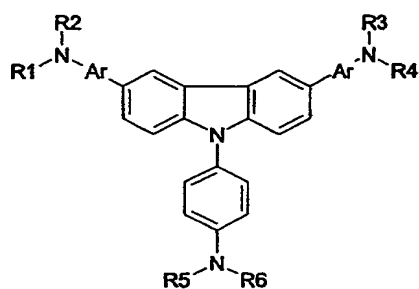
【formula 3c】



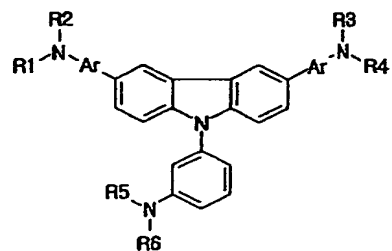
【formula 3d】



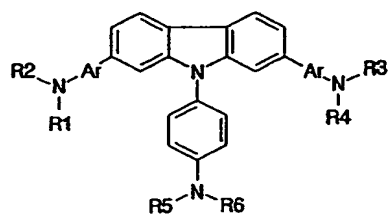
【formula 3e】



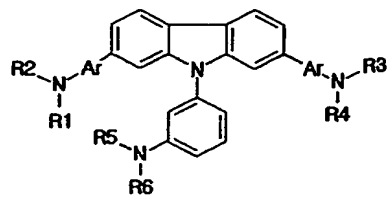
【formula 3f】



10 【formula 3g】

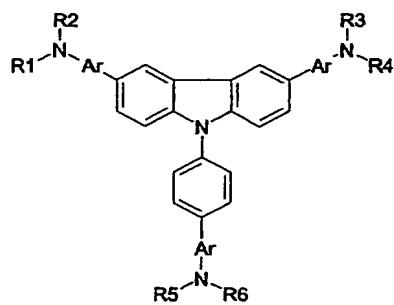


【formula 3h】

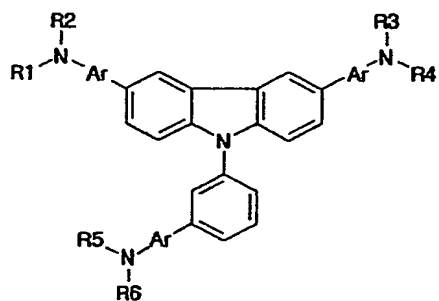


【formula 3i】

5

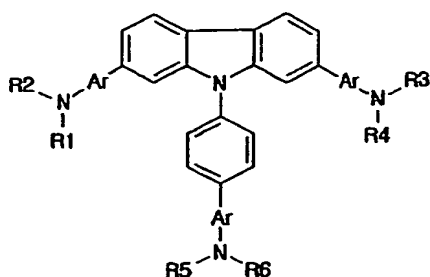


【formula 3j】

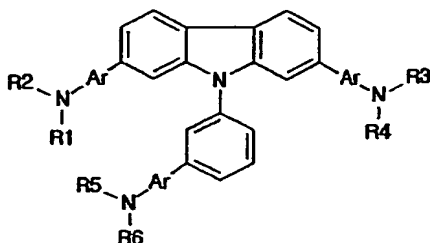


10 【formula 3k】

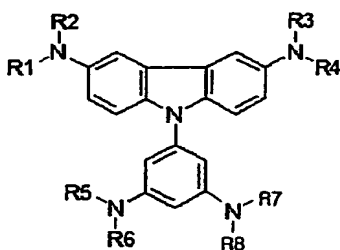




【formula 3l】

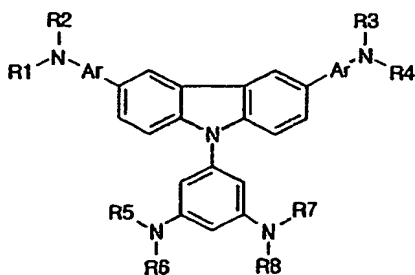


【formula 3m】



5

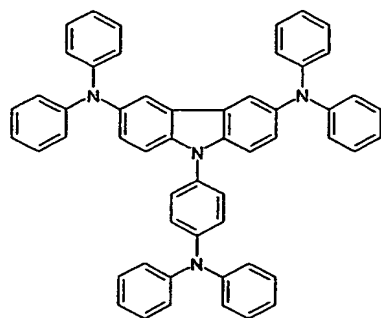
【formula 3n】



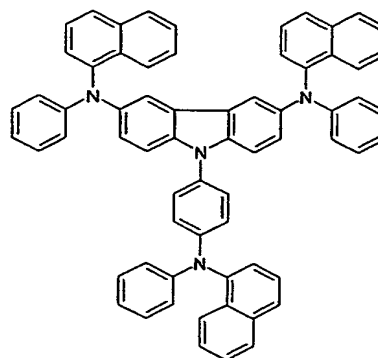
wherein each of R1-R8 is the same as defined in claim 1.

10

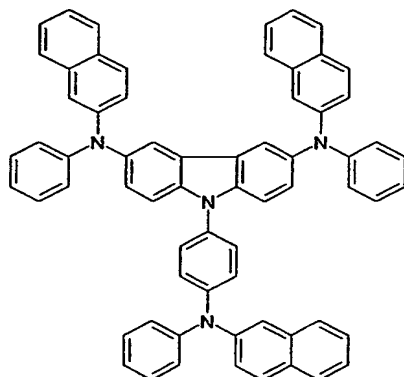
6. The compound according to claim 1, wherein the compound represented by formula 1 is any one of compounds represented by the following formulae 61-227:



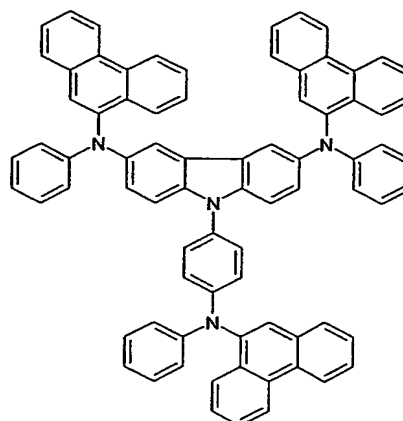
formula 61



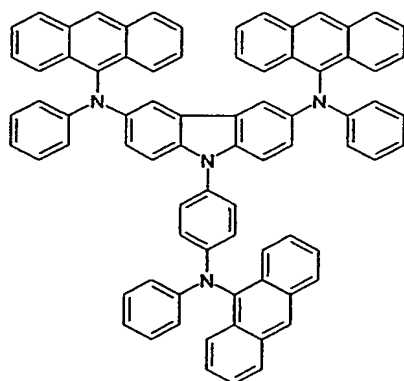
formula 62



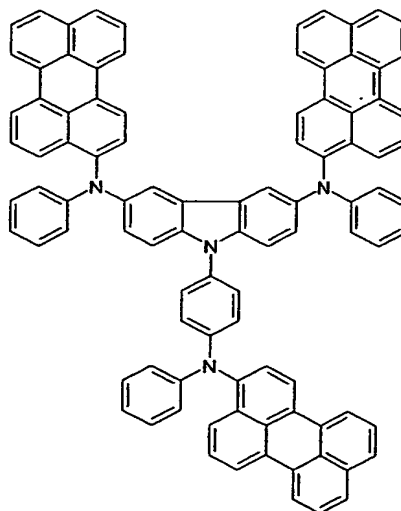
formula 63



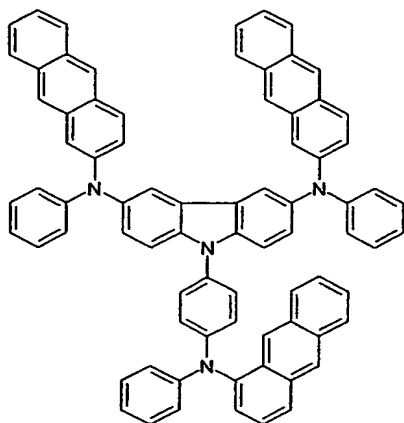
formula 64



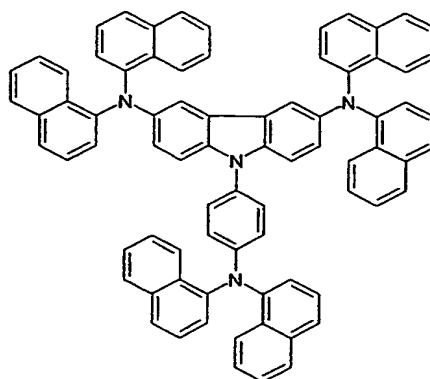
formula 65



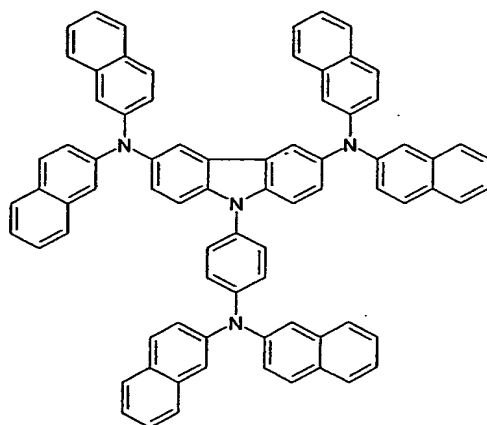
formula 66



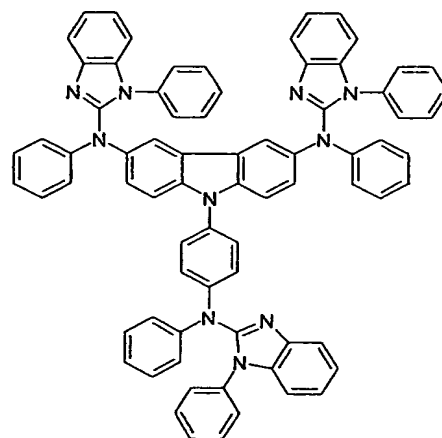
formula 67



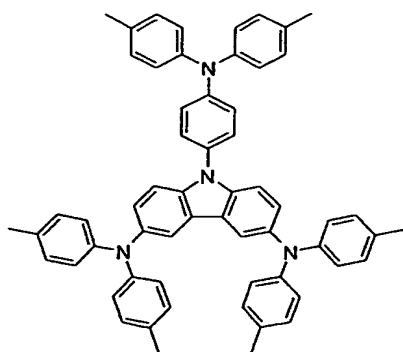
formula 68



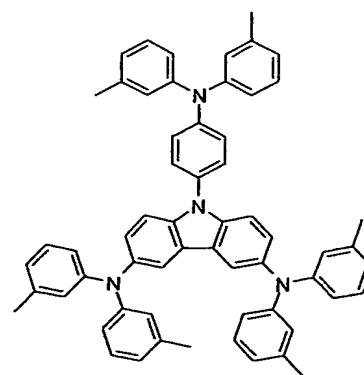
formula 69



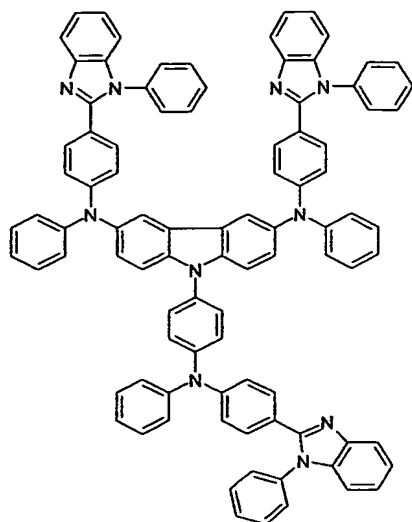
formula 70



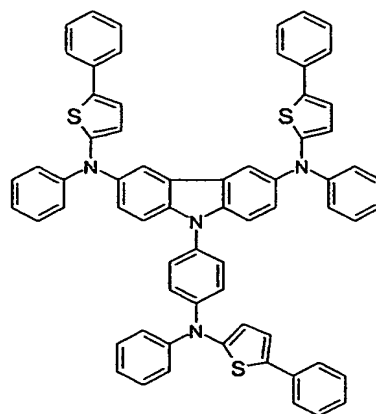
formula 71



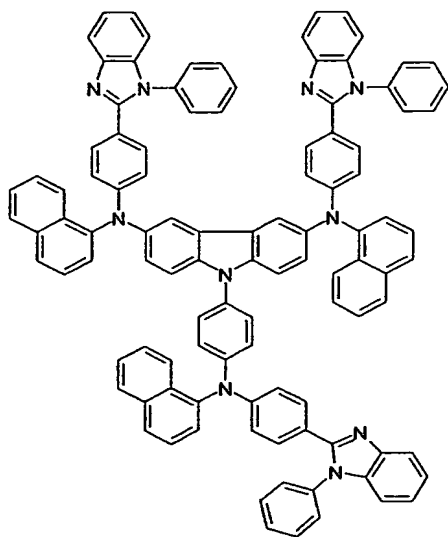
formula 72



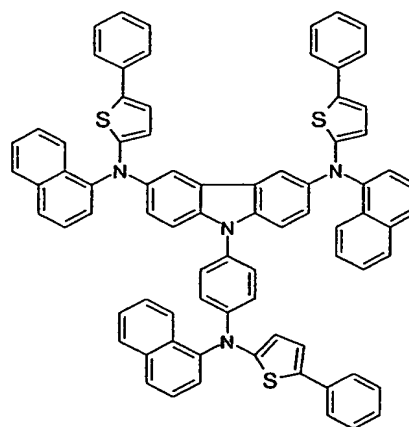
formula 73



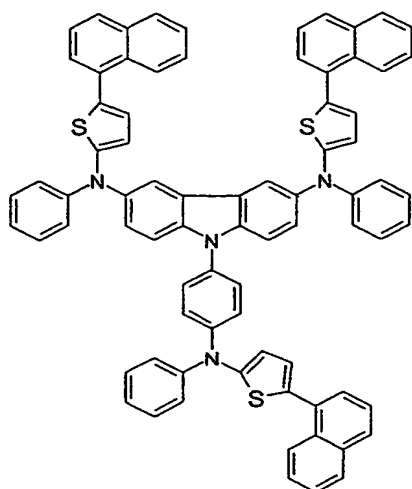
formula 74



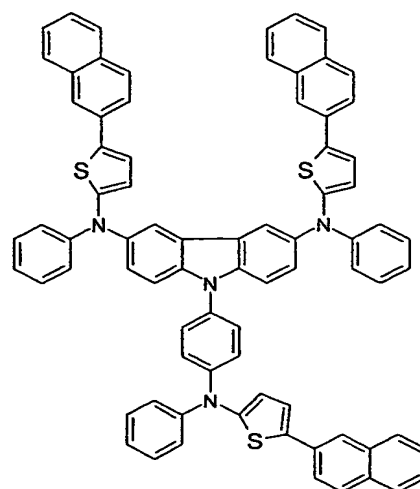
formula 75



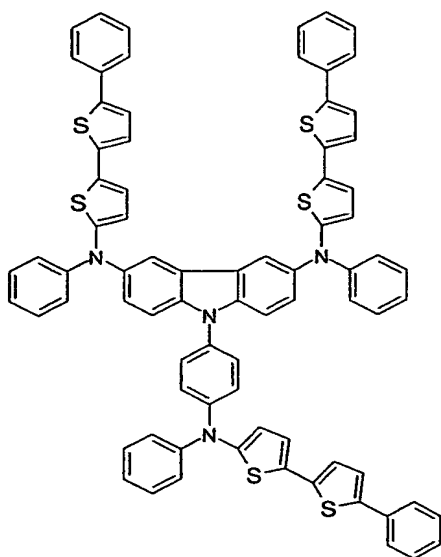
formula 76



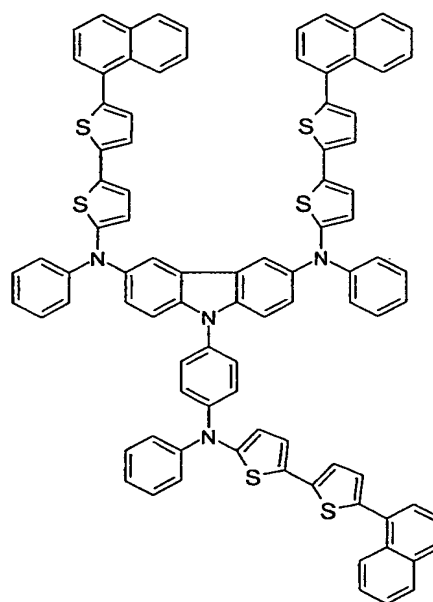
formula 77



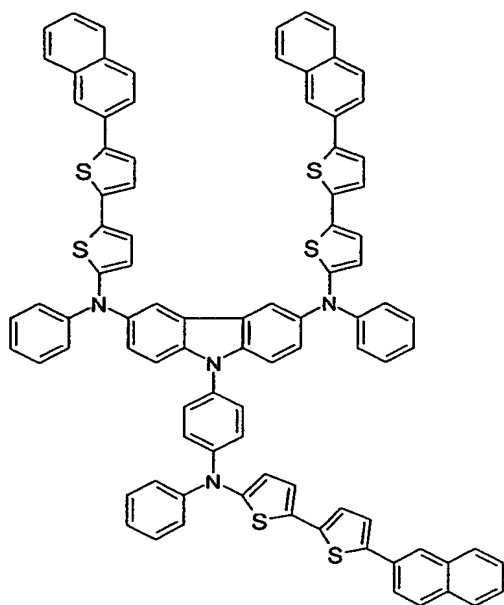
formula 78



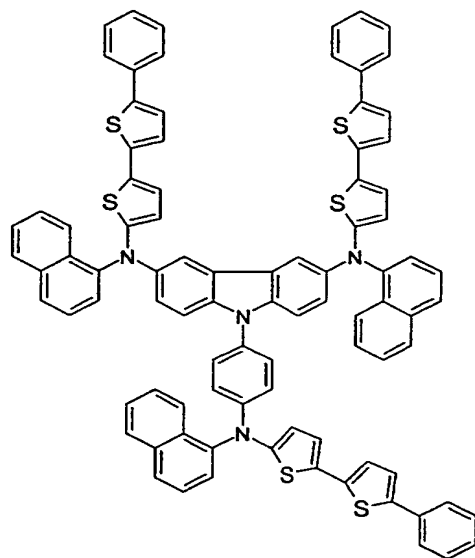
formula 79



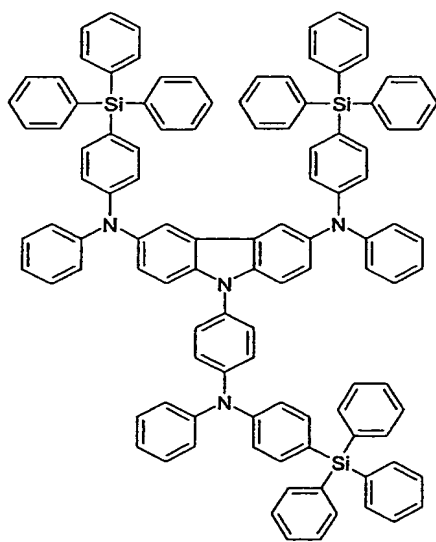
formula 80



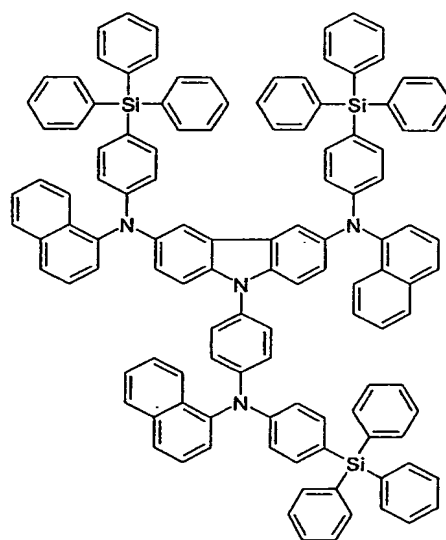
formula 81



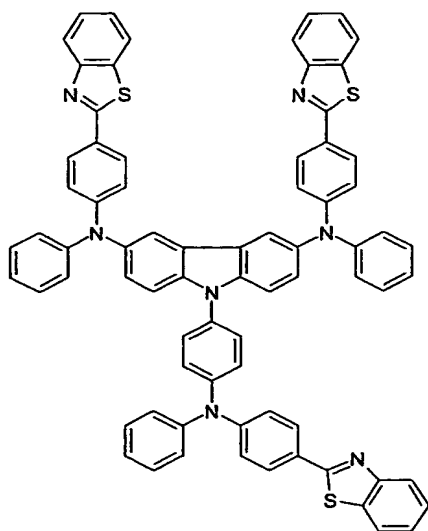
formula 82



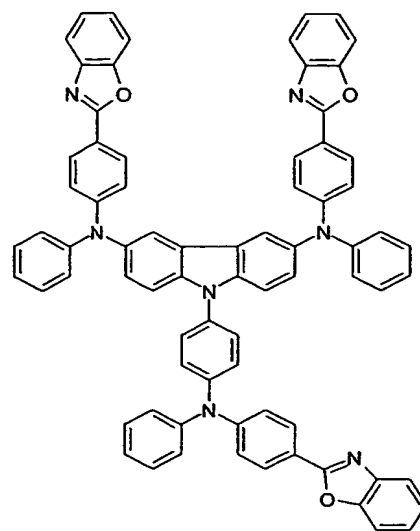
formula 83



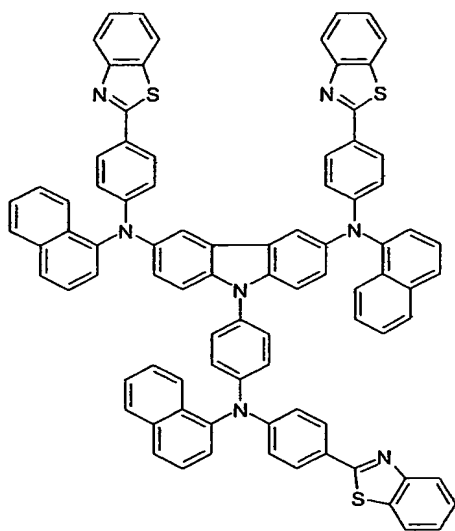
formula 84



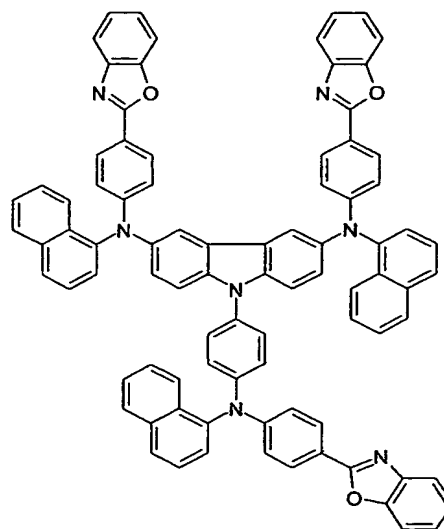
formula 85



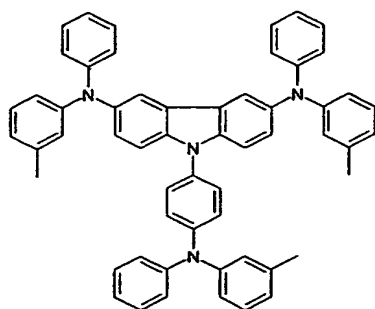
formula 86



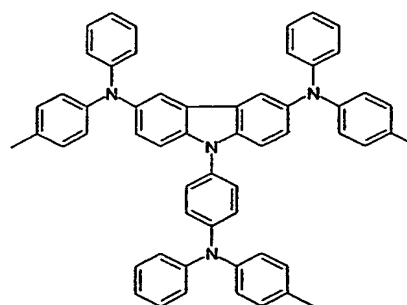
formula 87



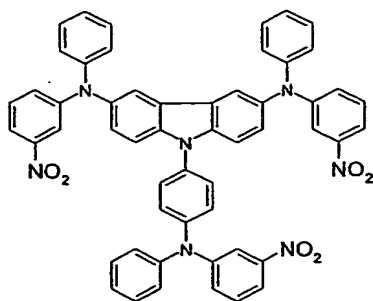
formula 88



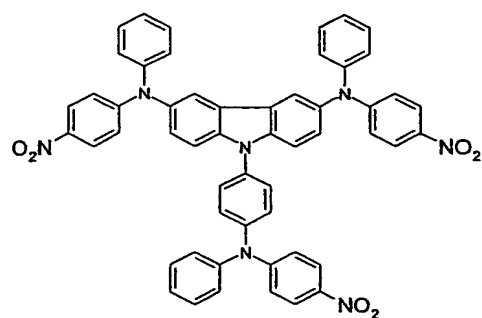
formula 89



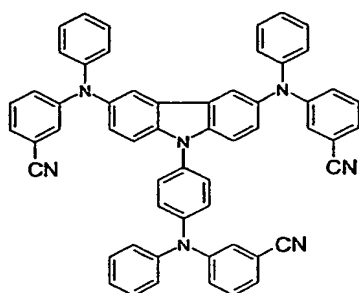
formula 90



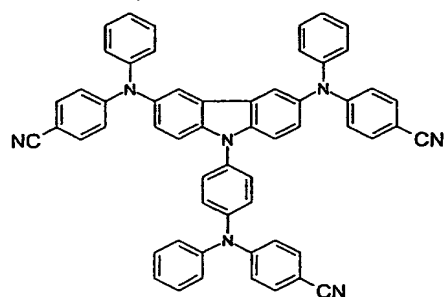
formula 91



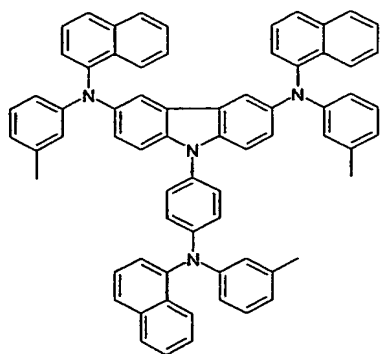
formula 92



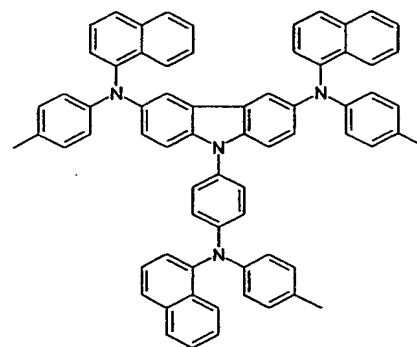
formula 93



formula 94

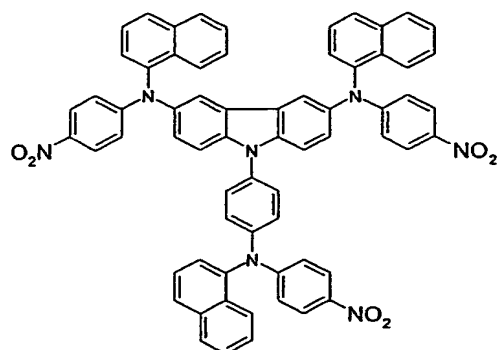
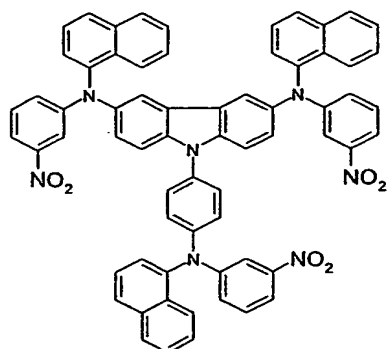


formula 95



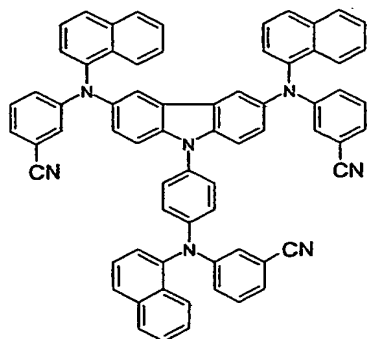
formula 96

5

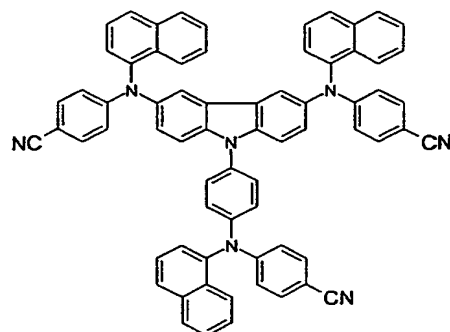




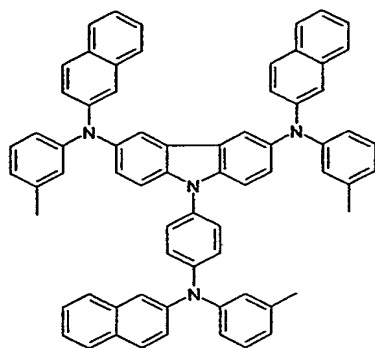
formula 97



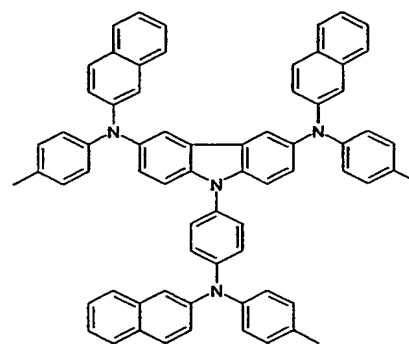
formula 98



formula 99

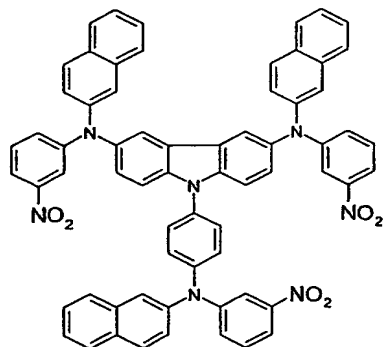


formula 100

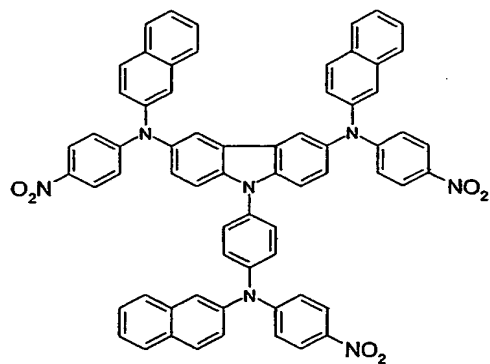


5

formula 101

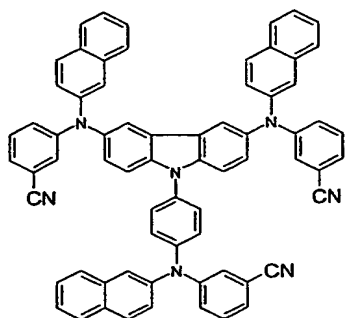


formula 102

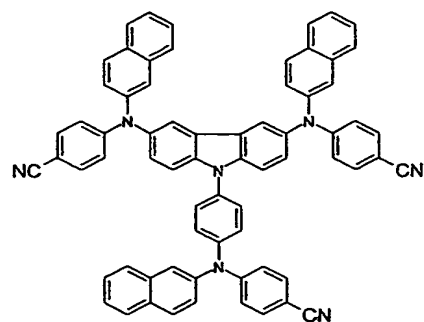


formula 103

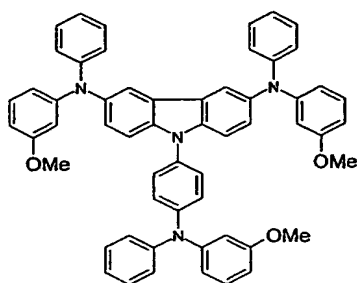
formula 104



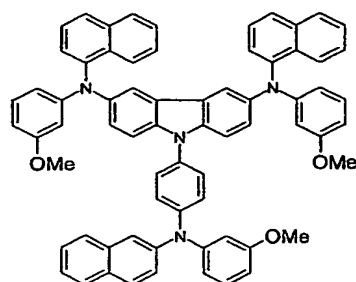
formula 105



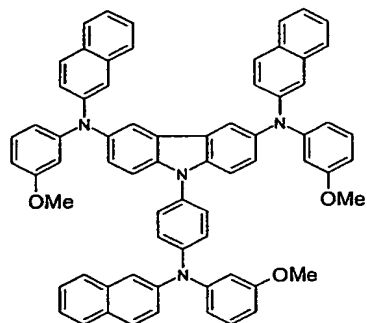
formula 106



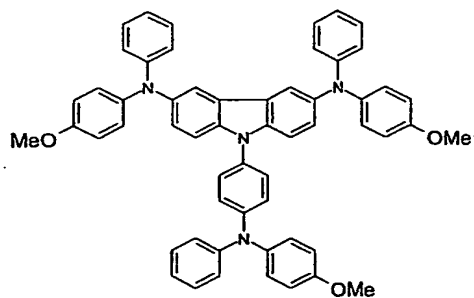
formula 107



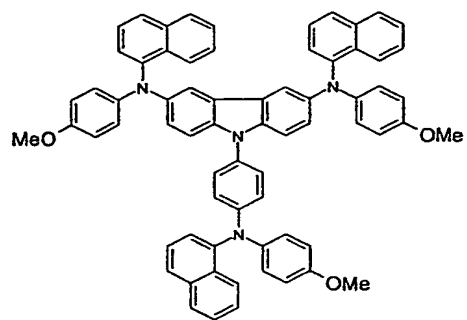
formula 108



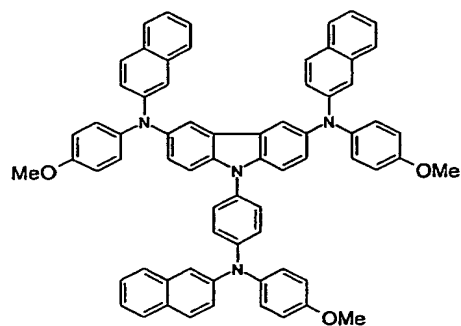
formula 109



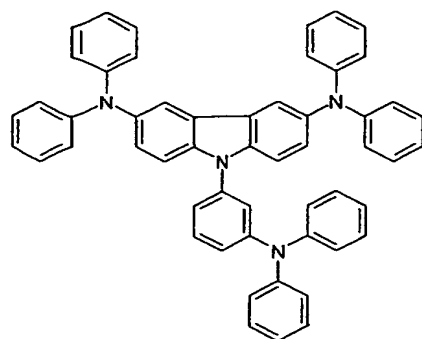
formula 110



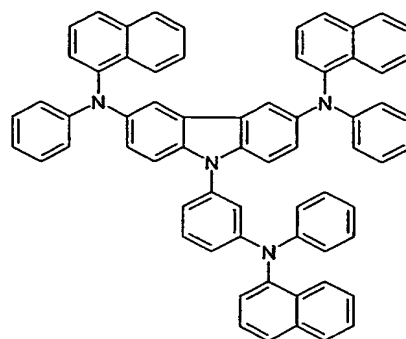
formula 111



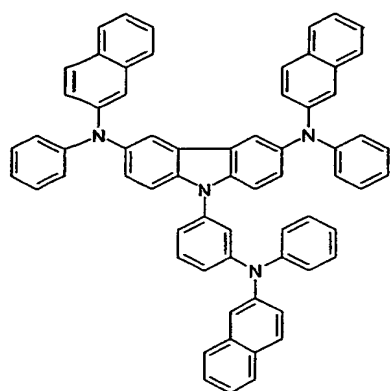
formula 112



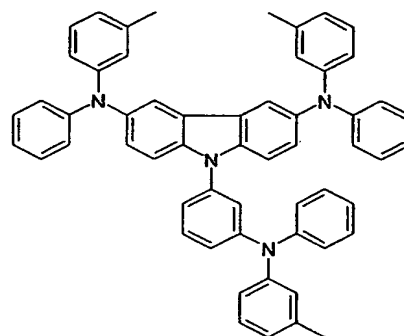
formula 113



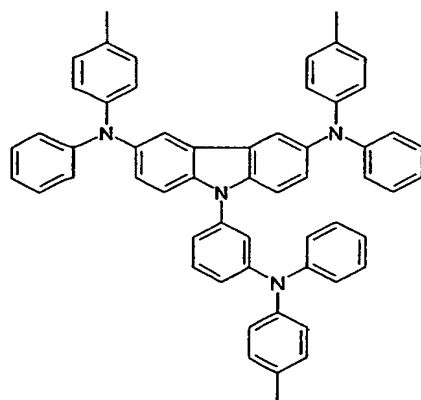
formula 114



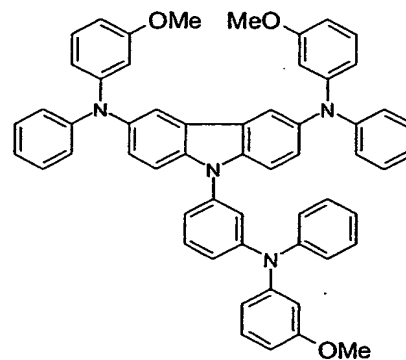
formula 115



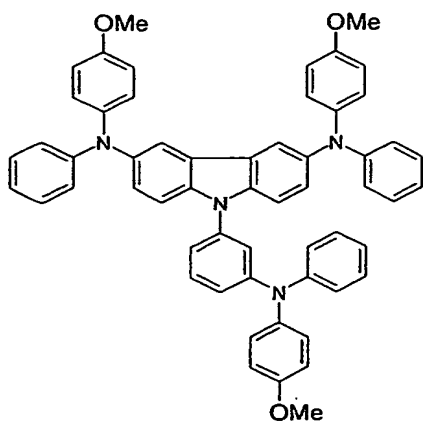
formula 116



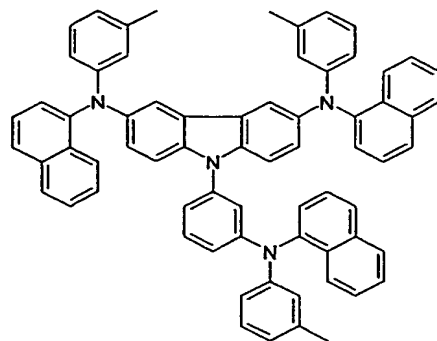
formula 117



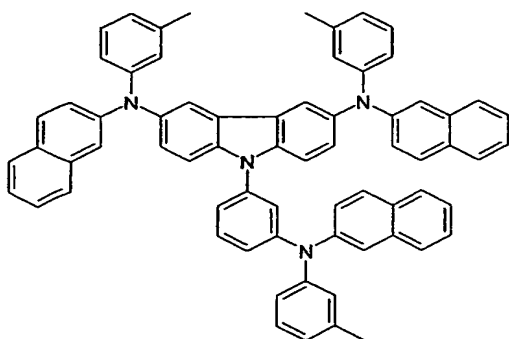
formula 118



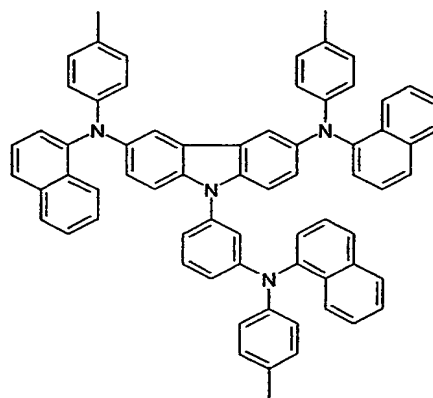
formula 119



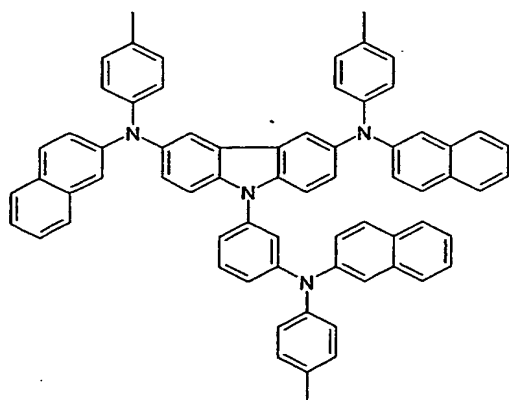
formula 120



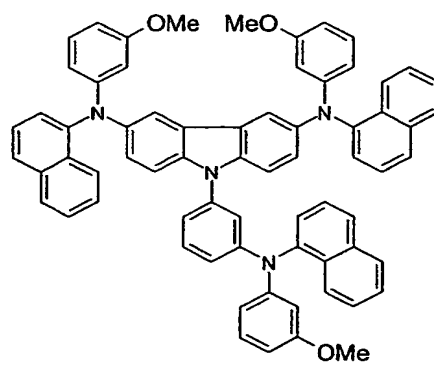
formula 121



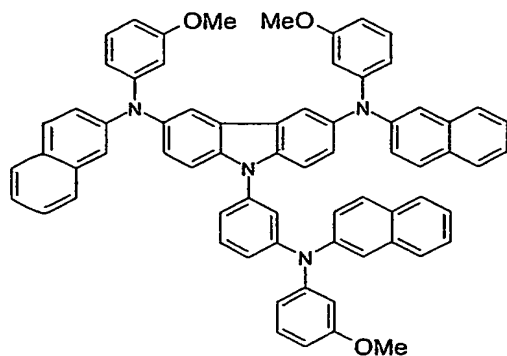
formula 122



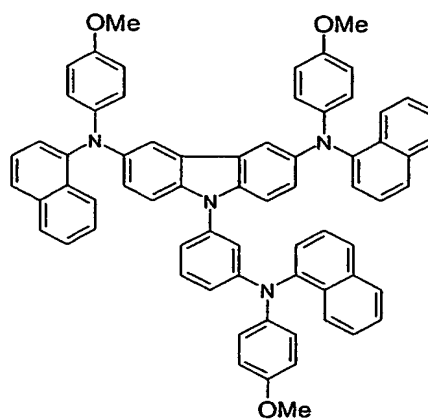
formula 123



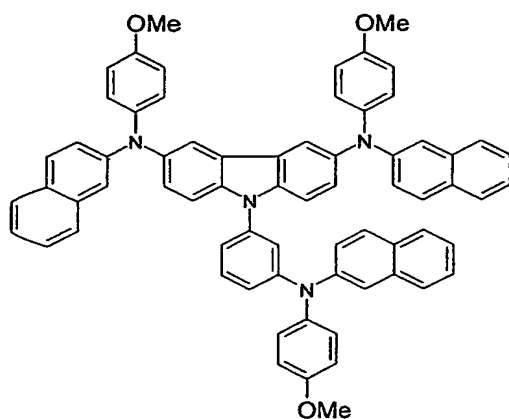
formula 124



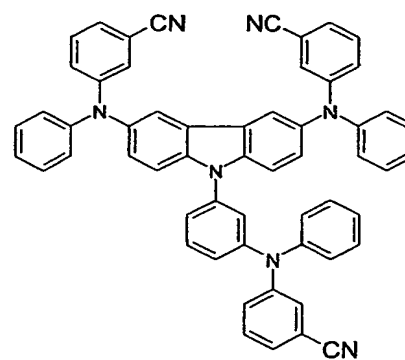
formula 125



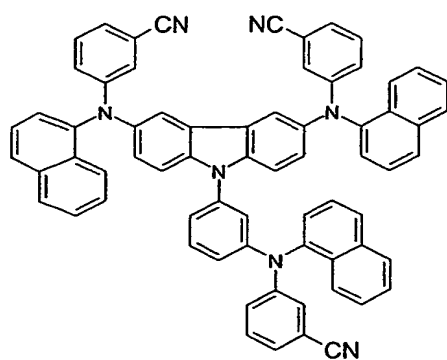
formula 126



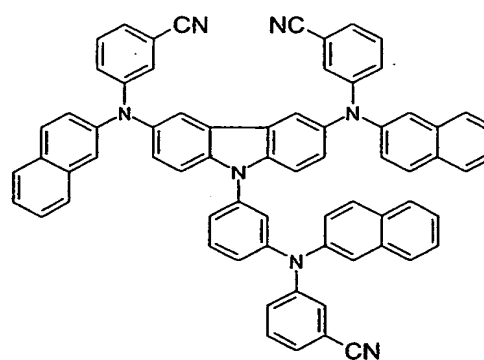
formula 127



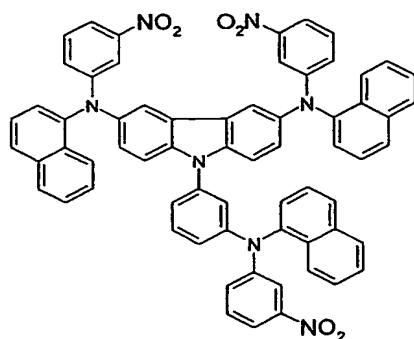
formula 128



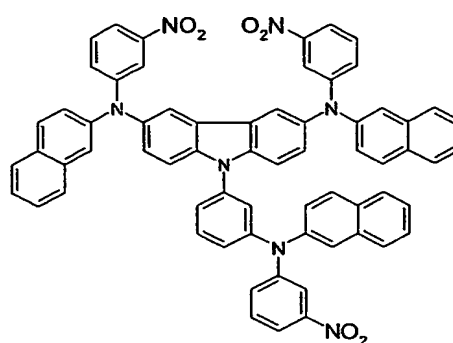
formula 129



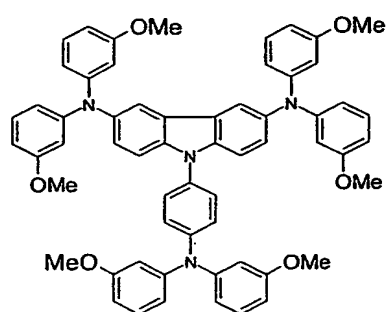
formula 130



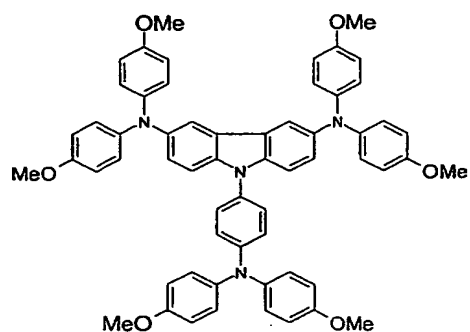
formula 131



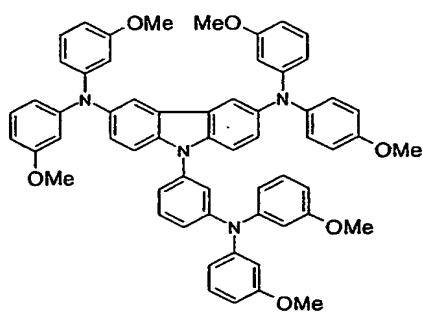
formula 132



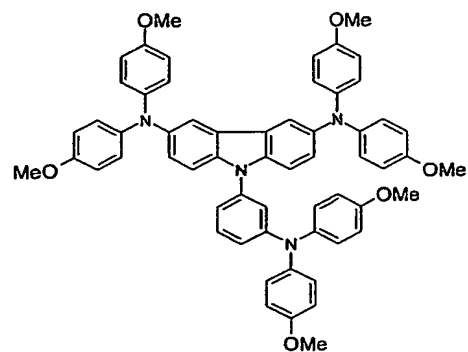
formula 133



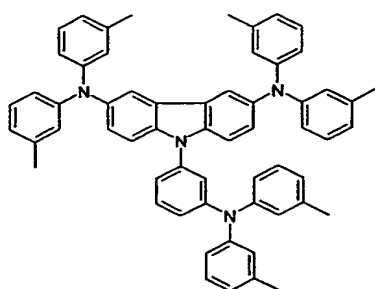
formula 134



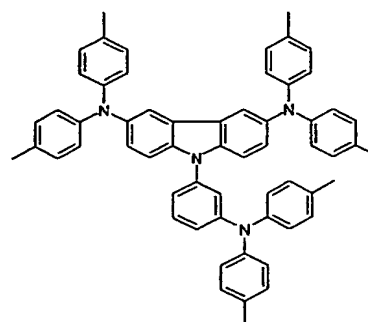
formula 135



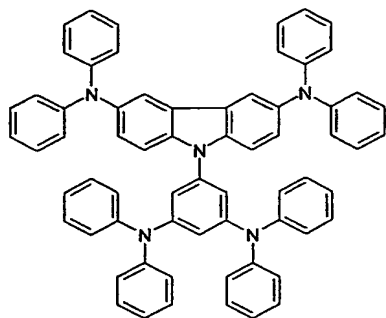
formula 136



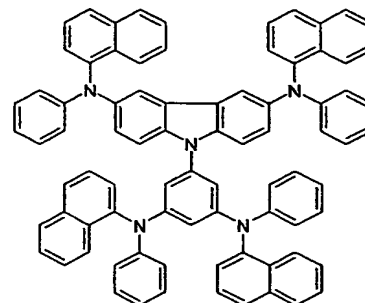
formula 137



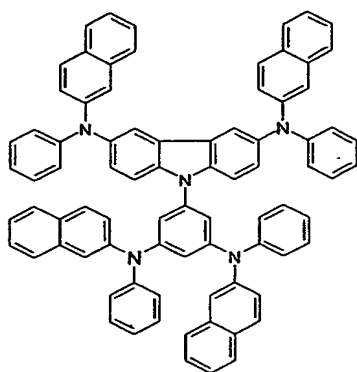
formula 138



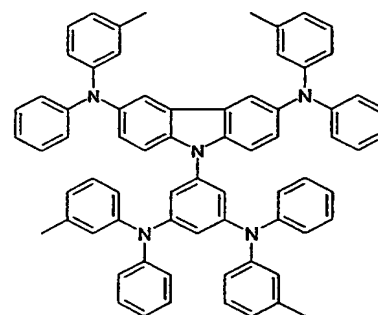
formula 139



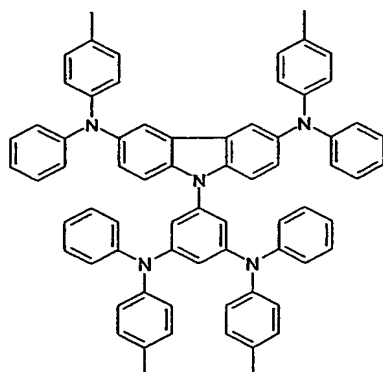
formula 140



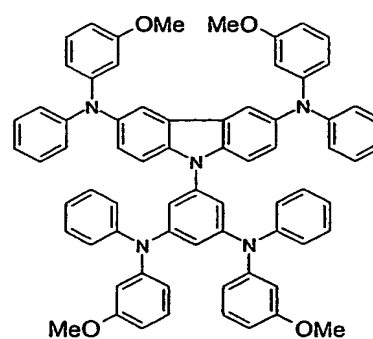
formula 141



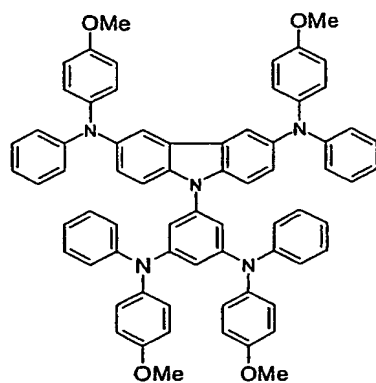
formula 142



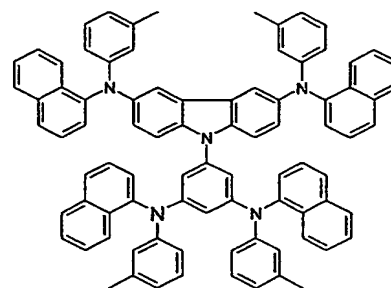
formula 143



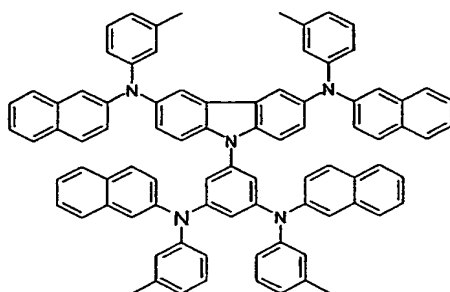
formula 144



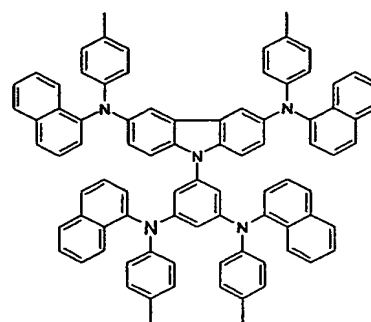
formula 145



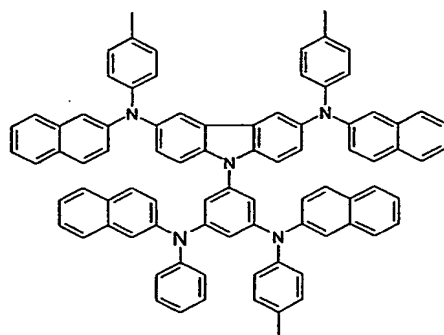
formula 146



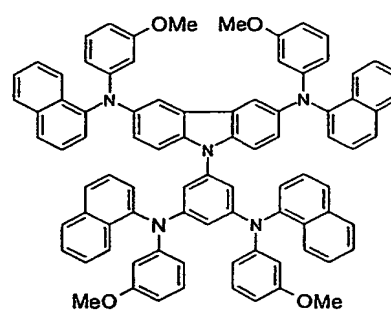
formula 147



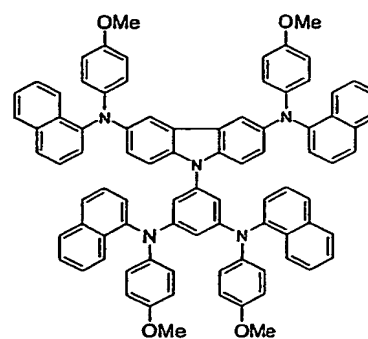
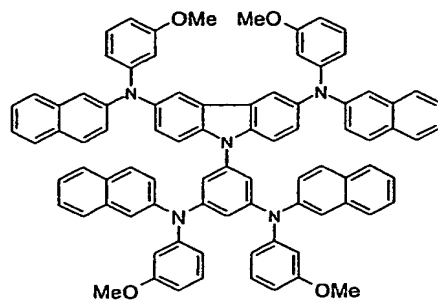
formula 148



formula 149

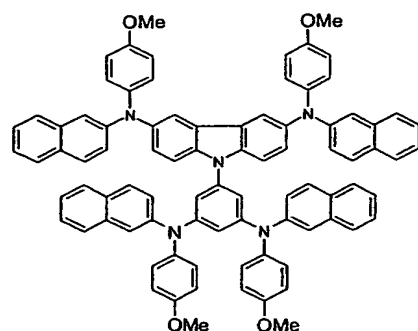


formula 150

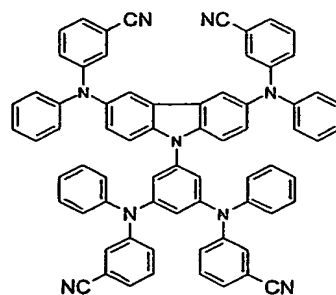




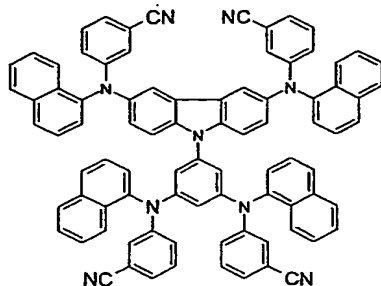
formula 151



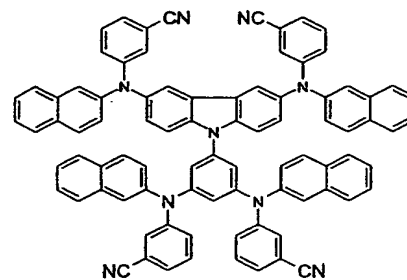
formula 152



formula 153

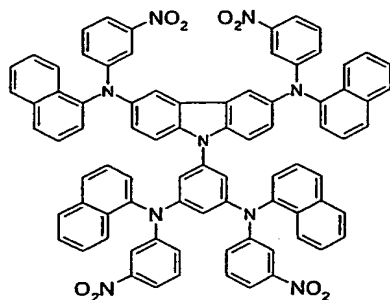


formula 154

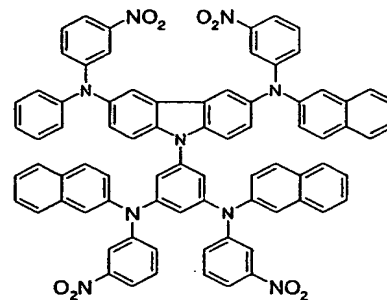


5

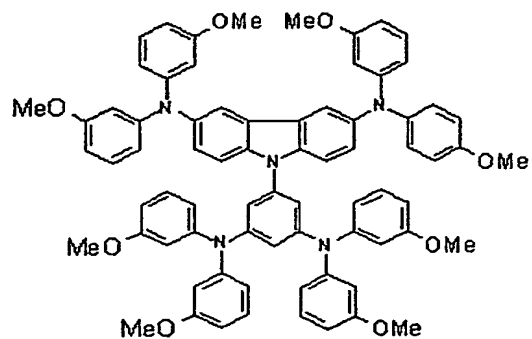
formula 155



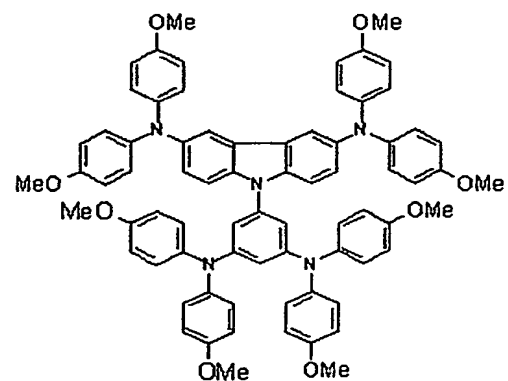
formula 156



formula 157

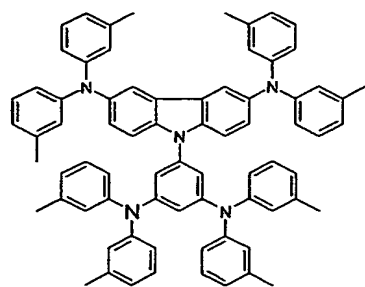


formula 158

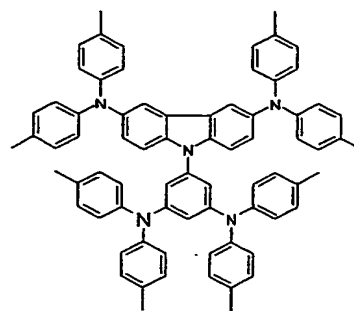


formula 159

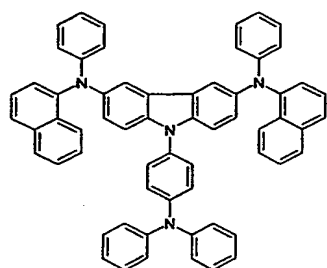
formula 160



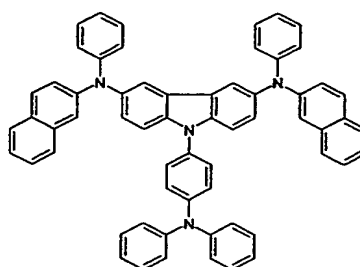
formula 161



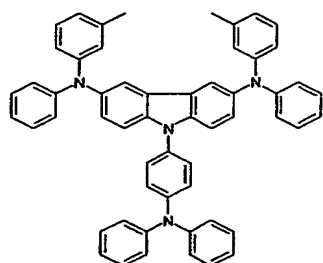
formula 162



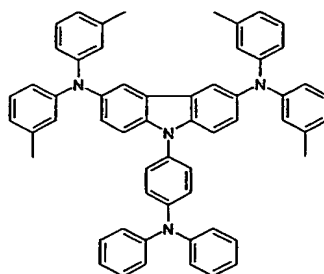
formula 163



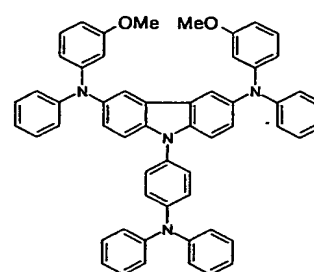
formula 164



formula 165

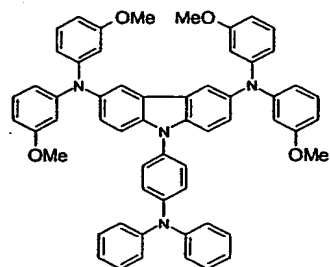


formula 166

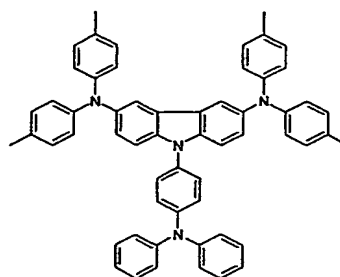


formula 167

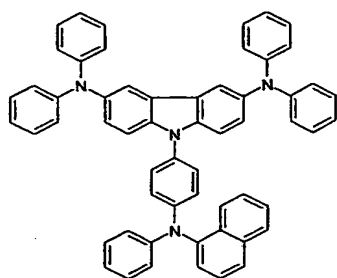
5



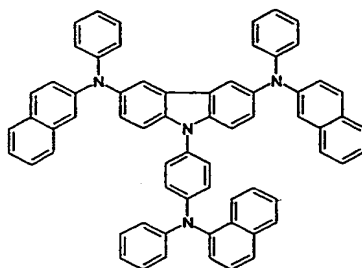
formula 168



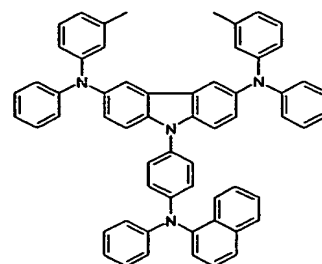
formula 169



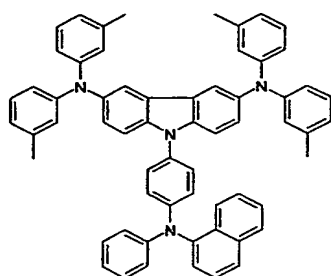
formula 170



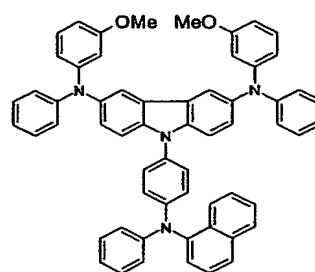
formula 171



formula 172

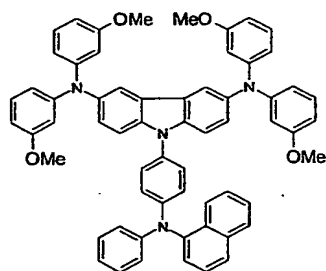


formula 173

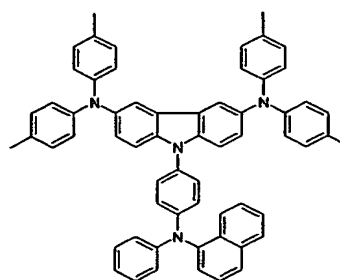


formula 174

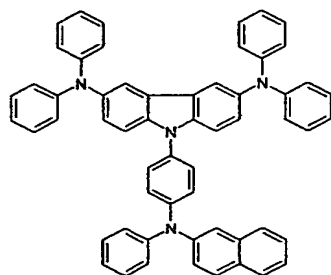
5



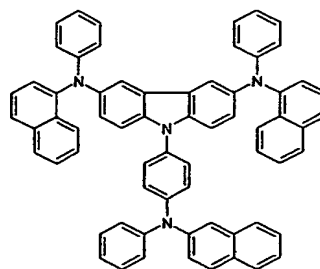
formula 175



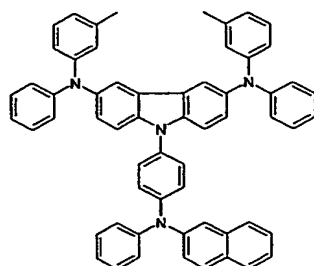
formula 176



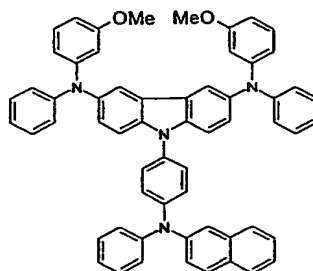
formula 177



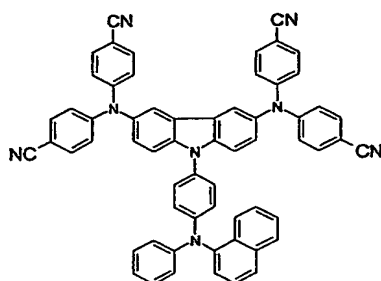
formula 178



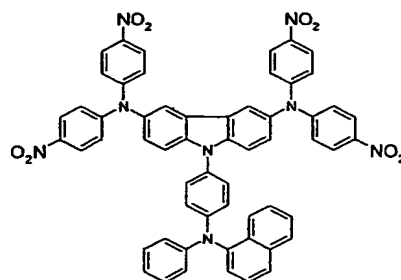
formula 179



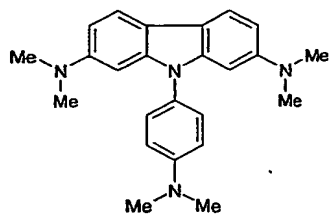
formula 180



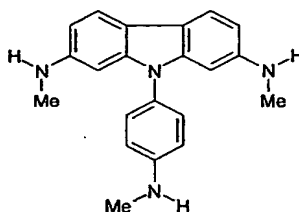
formula 181



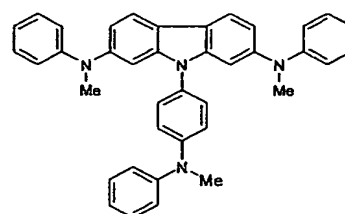
formula 182



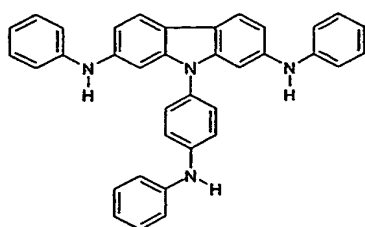
formula 183



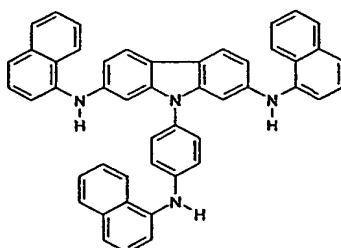
formula 184



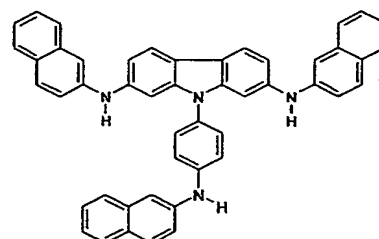
formula 185



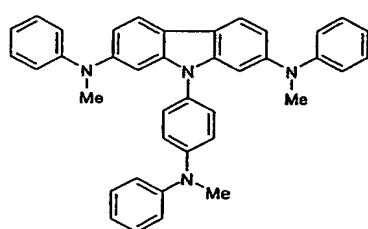
formula 186



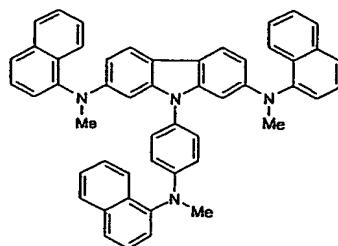
formula 187



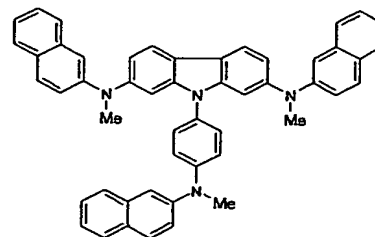
formula 188



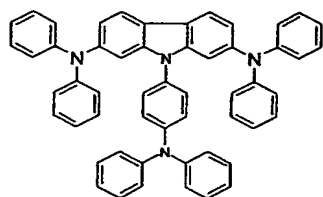
formula 189



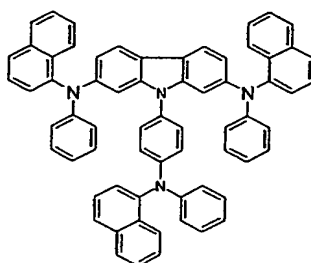
formula 190



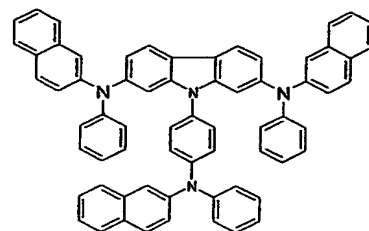
formula 191



formula 192

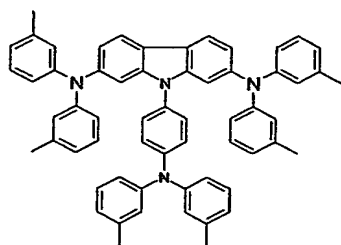


formula 193

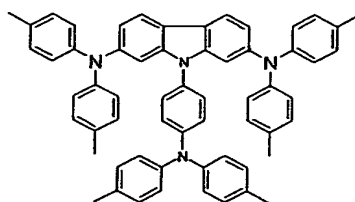


formula 194

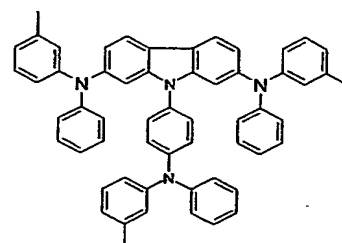
5



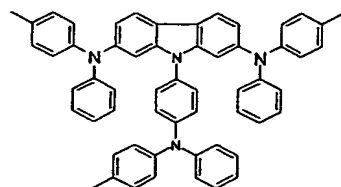
formula 195



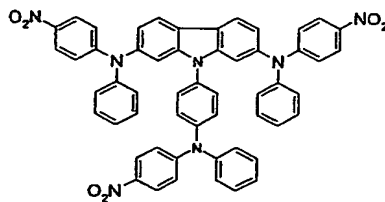
formula 196



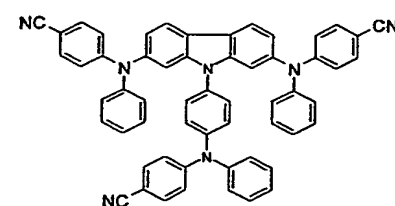
formula 197



formula 198

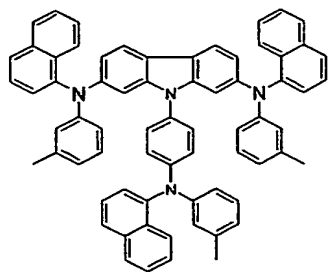


formula 199

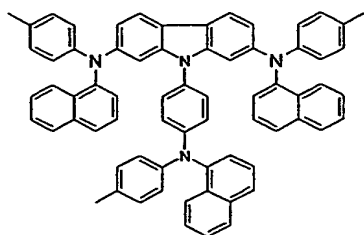


formula 200

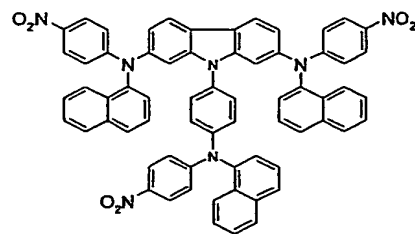
10



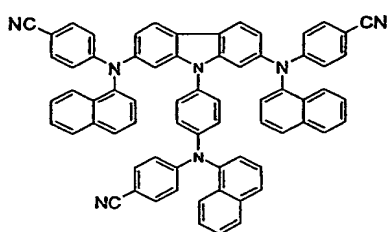
formula 201



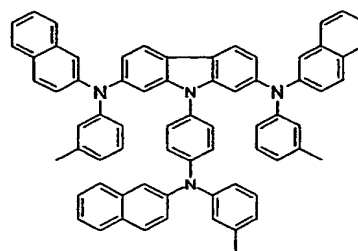
formula 202



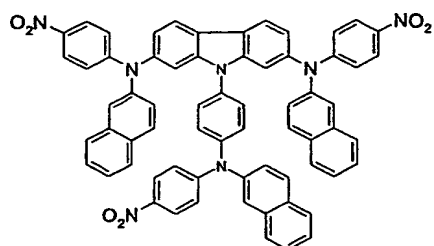
formula 203



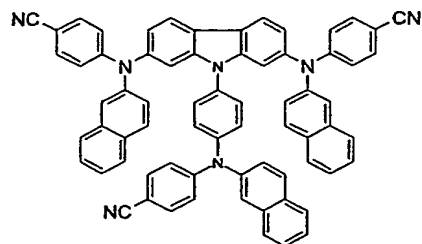
formula 204



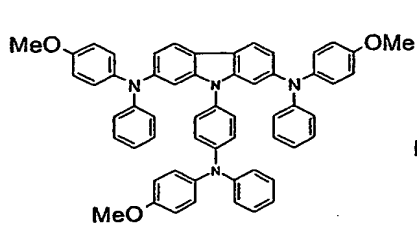
formula 205



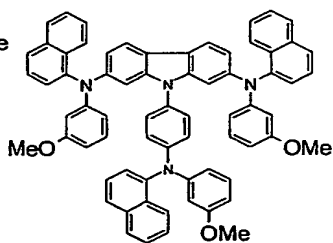
formula 206



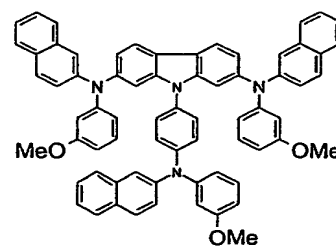
formula 207



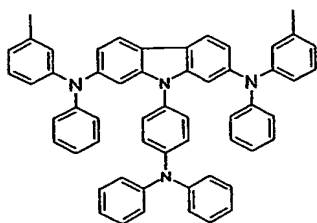
formula 208



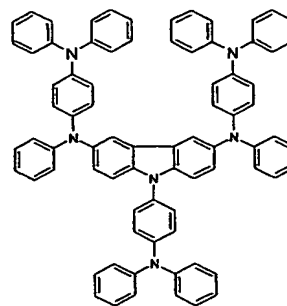
formula 209



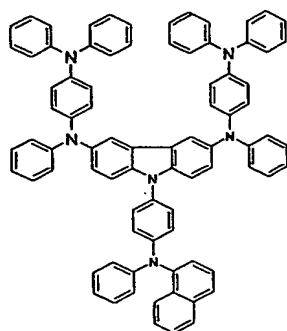
formula 210



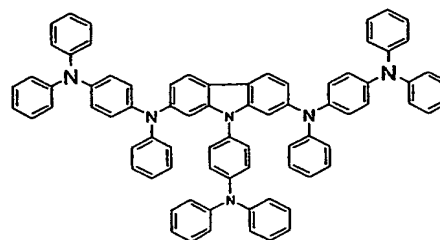
formula 211



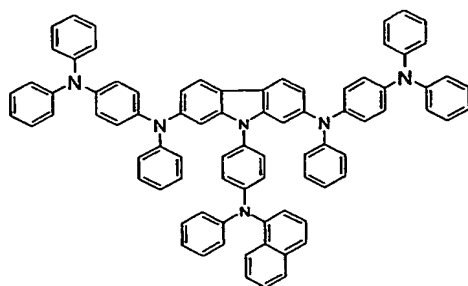
formula 212



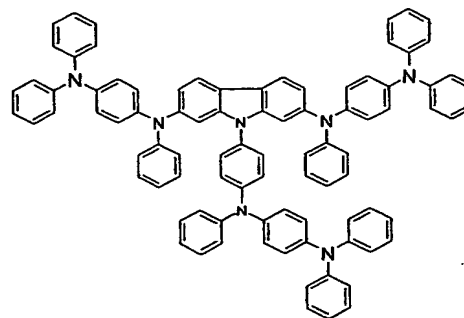
formula 213



formula 214

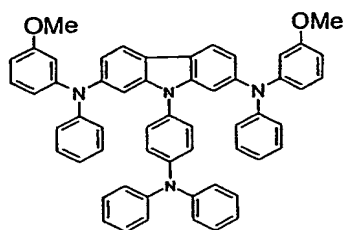


formula 215

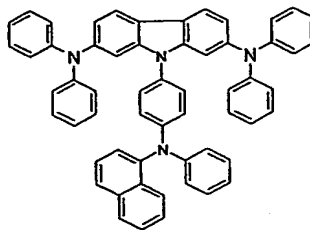


formula 216

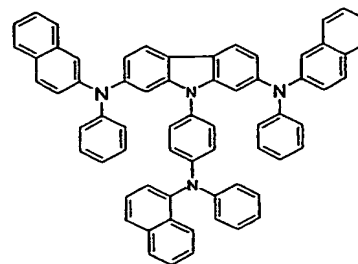
5



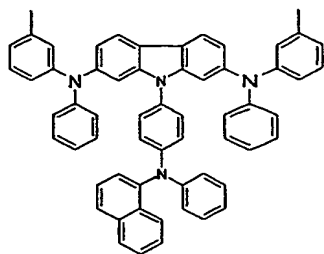
formula 217



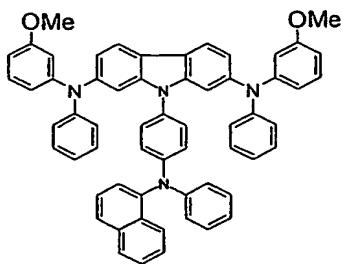
formula 218



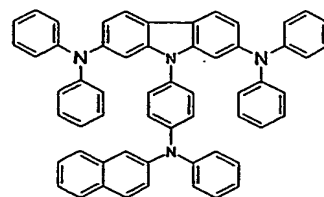
formula 219



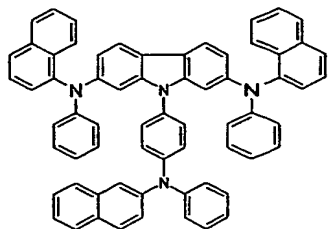
formula 220



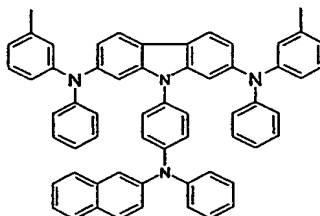
formula 221



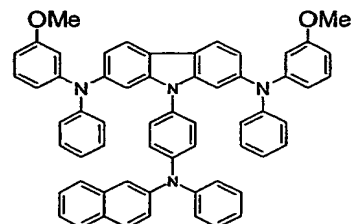
formula 222



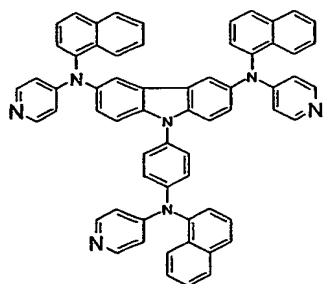
formula 223



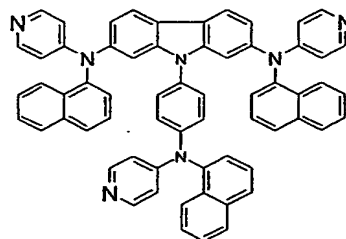
formula 224



formula 225



formula 226



formula 227

5

7. An organic light emitting device comprising a first electrode, a second electrode and one or more organic compound layers disposed between both the electrodes, wherein at least one of the organic compound layers comprises at least one compound as defined in any one of claims 1 to 6.

8. The organic light emitting device according to claim 7, wherein the organic compound layer comprising at least one compound as defined in any one of claims 1 to 6 is a hole injection/hole transport layer having



hole injection and hole transport functions.

9. The organic light emitting device according to claim 7, wherein the organic compound layer comprising at least one compound as defined in any one of claims 1 to 6 is a hole injection/hole transport/light emitting layer having hole injection, hole transport and light emitting functions.

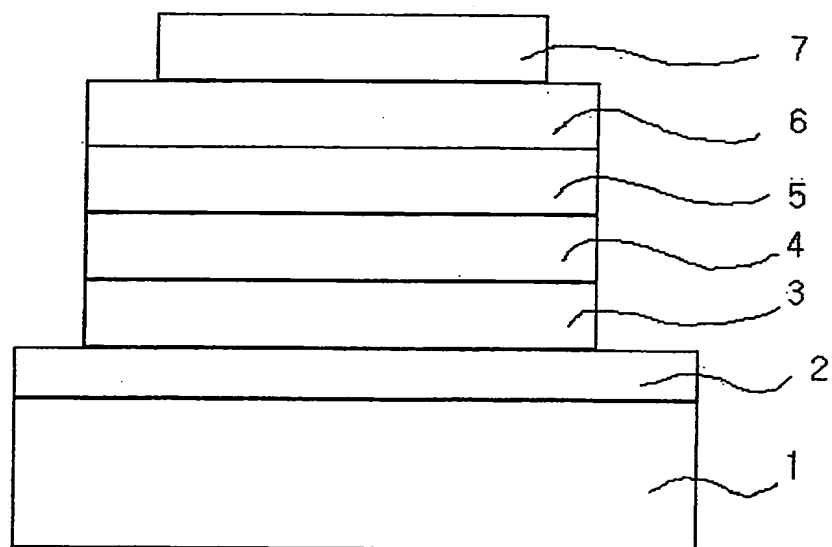
10. The organic light emitting device according to claim 7, wherein the organic compound layer comprising at least one compound as defined in any one of claims 1 to 6 is a hole injection layer having hole injection function.

11. The organic light emitting device according to claim 7, which comprises a substrate, anode, hole injection layer, hole transport layer, organic light emitting layer, electron transport layer and a cathode, from the bottom, wherein the organic compound layer comprising at least one compound as defined in any one of claims 1 to 6 is at least one selected from the group consisting of the hole injection layer, hole transport layer and the light emitting layer.

1/1

# FIGURES

FIG. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2005/000794

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****IPC7 C09K 11/06**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7: C09K 11/06, B32B 9/00, C09K 11/02, G03C 5/00, H01J 1/62, H05B 33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

KR, JP: classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JPA, NPS, ESPACENET, USPTO

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US06660410 B1 (Idemitsu Kosan Co.) 2003/12/09 see the whole document	1-11
A	US06451455 B1 (The Trustees of Princeton University) 2002/09/17 see the whole document	1-11
A	US05475213 B1 (Mitsubishi Chemical Co) 1995/12/12 see the whole document	1-11
A	US06696181 B1 (Hitachi, Ltd) 2004/02/24 see the whole document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 MAY 2005 (25.05.2005)

Date of mailing of the international search report

26 MAY 2005 (26.05.2005)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

SHIN, JU CHEOL

Telephone No. 82-42-481-8156



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. August 2003 (07.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/064373 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 211/54, 211/61, H05B 33/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04758

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. Dezember 2002 (19.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 03 328.5 28. Januar 2002 (28.01.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SYNTEC GESELLSCHAFT FÜR CHEMIE UND TECHNOLOGIE DER INFORMATIONSAUFZEICHNUNG MBH [DE/DE]; ChemiePark Bitterfeld-Wolfen, Areal A, Emil-Fischer-Str. 3, 06766 Wolfen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RICHTER, Andreas, M. [DE/DE]; Im Mühlengrund 25, 06188 Plössnitz (DE). LISCHIEWSKI, Volker [DE/DE]; Sella-Hasse-Str. 13, 06766 Wolfen (DE).

(74) Anwalt: WALTER, Wolf-Jürgen; c/o Felke & Walter, Normannenstr. 1-2 (DE).

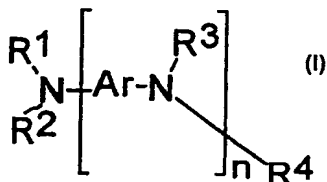
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TRIARYLAMINE DERIVATIVES AND THE USE THEREOF IN ORGANIC ELECTROLUMINESCENT AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICES

(54) Bezeichnung: TRIARYLAMIN-DERIVATE UND VERWENDUNG IN ORGANISCHEN ELEKTROLUMINESZENTEN UND ELEKTROFOTOGRAFISCHEN VORRICHTUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to new triarylamine derivatives containing special space-filling wing groups and to the use thereof as a hole transport material in electrographic and electroluminescent devices. In the triarylamine derivatives, n=1-10, R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> represent optionally substituted phenyl, biphenyl, methylphenyl, naphthyl, phenanthrenyl, anthracenyl, fluorenyl, triaryl methyl aryl, or triarylsilyl aryl; Ar represents a biphenylene or a substituted fluorenylene bridge, or Ar represents a substituted biphenylene, triphenylene, or tetraphenylene bridge if n=1.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue Triarylamine-Derivate, die mit speziellen raumfüllenden Flügelgruppen ausgestattet sind, und deren Einsatz als Lochtransportmaterial in elektrofotografischen und elektrolumineszierenden Vorrichtungen. Bei den Triarylamine-Derivaten ist n=1-10, R<sup>1</sup> - R<sup>4</sup> sind Phenyl, Biphenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Fluorenyl, Triarylmethyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl, die substituiert sein können; Ar ist eine Biphenylen- oder eine substituierte Fluorenylenbrücke, oder Ar ist eine substituierte Biphenylen-, Triphenylen oder Tetraphenylenbrücke, wenn n=1 ist.

WO 03/064373 A1

## **Triarylamin-Derivate und Verwendung in organischen elektrolumineszenten und elektrofotografischen Vorrichtungen**

Die Erfindung betrifft neue Triarylamin-Derivate, die mit speziellen raumfüllenden Flügelgruppen ausgestattet sind, und deren Einsatz als Lochtransportmaterial in elektrofotografischen und elektrolumineszierenden Vorrichtungen.

Elektrofotografische und elektrolumineszierende Vorrichtungen und der Einsatz von Triarylamin-Derivaten, darunter Triarylamin-Di- und Tetrameren, sind seit langem bekannt.

Gegenwärtig wird als bevorzugtes Leuchtmaterial Tris(-8-hydroxychinolino)-aluminium eingesetzt, dessen Elektrolumineszenz bereits seit 1965 bekannt ist. Dieser Metall-Chelat-Komplex, gegebenenfalls dotiert mit Cumarin luminesziert grün, wobei als Metall auch Beryllium oder Gallium eingesetzt werden kann.

Obwohl zur Erzeugung des Lumineszenz-Effektes anfänglich eine relativ hohe Ansteuerspannung von mehr als 10 Volt erforderlich war, konnte durch die Anordnung einer zusätzlichen Lochtransportschicht zwischen Anode und Leuchtschicht eine Reduzierung der erforderlichen Spannung auf unter 10 Volt erreicht werden.

Als Lochtransportmaterialien werden neben Phthalocyaninen oder Biphenylyl-Oxadiazol-Derivaten bevorzugt N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(m-tolyl)-benzidin (TPD) sowie N,N'-Diphenyl-N,N'-di-naphth-1-yl-benzidin ( $\alpha$ -NPD) eingesetzt.

Auf Grund ihrer guten Ladungstransporteigenschaften ist der Einsatz von Triarylamin-Derivaten, insbesondere auch von den entsprechenden Dimeren, in elektrofotografischen und elektrolumineszenten Anwendungen bereits seit längerer Zeit bekannt. Speziell

N,N'-Bis(-4'-(N,N-diphenylamino-biphenyl))-N,N'-diphenyl-benzidin (EP0650955A1) und N,N'-Bis(-4'-(N-phenyl-N-naphth-1-yl-amino-biphenyl))-N,N'-diphenyl-benzidin (JP2000260572) werden allein oder im Doppelschichtverband mit TPD oder  $\alpha$ -NPD eingesetzt.

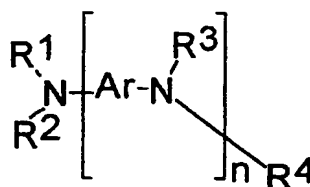
Insgesamt entsprechen die Lebensdauer und der Wirkungsgrad bzw. sein zeitlicher Verlauf bei den bekannten elektrolumineszenten Vorrichtungen derzeit nicht den Anforderungen der Praxis und sind verbesserungsbedürftig. Unbefriedigend sind ebenso die Filmbildungseigenschaften der eingesetzten Ladungstransportmaterialien sowie deren morphologische Stabilität innerhalb einer Bindemittelschicht. Insbesondere die Neigung einer die genannten Ladungstransportmaterialien enthaltenden Schicht im Verlaufe der Betriebsdauer einer elektrolumineszenten Vorrichtung oder Anordnung innerhalb der Schicht Kristalli-

sationszentren auszubilden, hängt in großem Maße von der Glasübergangstemperatur der eingesetzten Materialien ab. Je höher die Glasübergangstemperatur ist, desto geringer ist im allgemeinen die Rekristallisationsneigung bei einer gegebenen Temperatur, wobei die Kristallisationsgeschwindigkeit unterhalb der Glasübergangstemperatur extrem gering ist. Verbindungen mit hoher Glasübergangstemperatur lassen daher eine hohe zulässige Arbeitstemperatur der damit hergestellten Anordnungen erwarten.

Eine hohe Glasübergangstemperatur wird in starkem Maße durch die Existenz raumfüllender, sterisch anspruchsvoller Gruppen begünstigt.

Aufgabe der Erfindung ist es, neue Verbindungen bereitzustellen, die sich als Ladungstransportmaterialien eignen mit Glasübergangstemperaturen im Bereich von 100°C, bevorzugt 150°C, bis 250°C und damit den Arbeitsbereich der mit diesen Verbindungen hergestellten elektrolumineszenten Anordnungen auf Temperaturbereiche von 100°C bis ca. 200°C auszudehnen.

Erfindungsgemäß entsprechen die neuen Triarylamin-Derivate der allgemeinen Formel 1



1

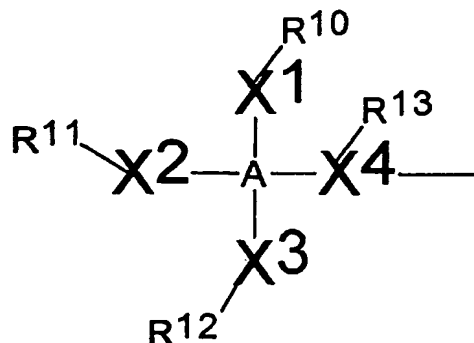
worin n eine ganze Zahl von 1 – 10 ist;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, die gleich oder verschieden sind, sind

Phenyl, Biphenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Fluorenyl, Triaryl-methyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl,

wobei wenigstens einer der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> Triarylmethyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl der Formel

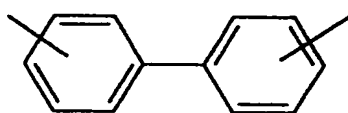
4



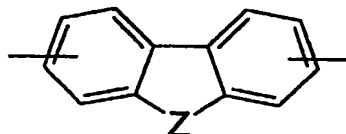
A = C, Si

ist, worin die aromatischen oder heteroaromatischen Einheiten  $X^1$  bis  $X^4$ , die gleich oder verschieden sind, Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Pyrenyl, Pyridyl oder Chinolyl sind, und worin  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$ , die gleich oder verschieden sind, die Bedeutung H,  $C_1$  bis  $C_6$ -Alkyl, Cycloalkyl,  $C_2$  bis  $C_4$ -Alkenyl,  $C_1$  bis  $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$  bis  $C_4$ -Dialkylamino, Diarylamino, Halogen, Hydroxy, Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl haben, und worin  $R^1$  bis  $R^4$  in der Bedeutung Phenyl, Biphenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Fluorenyl durch einen oder mehrere Substituenten  $C_1$  bis  $C_3$ -Alkyl,  $C_1$  bis  $C_2$ -Alkoxy oder Halogen substituiert sein können;

Ar ist eine Struktur der Formel 2 oder 3

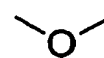
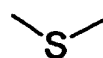
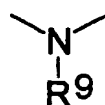
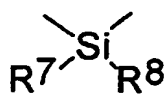
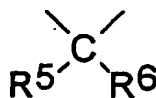


2

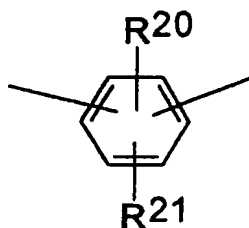


3

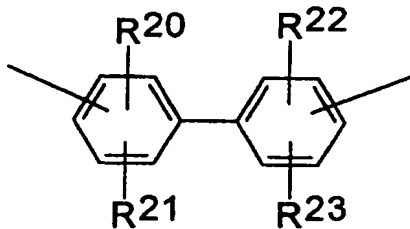
wobei bei  $n > 1$  die Struktur Ar gleich oder verschieden sein kann und worin Z in Formel 3 aus folgenden Strukturen ausgewählt ist



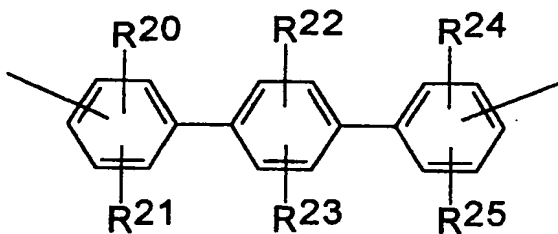
worin  $R^5$  bis  $R^9$ , die gleich oder verschieden sind, H oder  $C_1$  bis  $C_{15}$ -Alkyl sind, oder  $R_5$  und  $R_6$  oder  $R_7$  und  $R_8$  bilden zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen alicyclischen oder heterocyclischen Ring und bilden somit zusammen mit dem Fünfring, an den sie gebunden sind, ein Spiro-Ringsystem, wobei O, N oder S die heterocyclischen Elemente sein können; oder Ar ist eine Struktur der Formel 29, 30, 31 oder 32



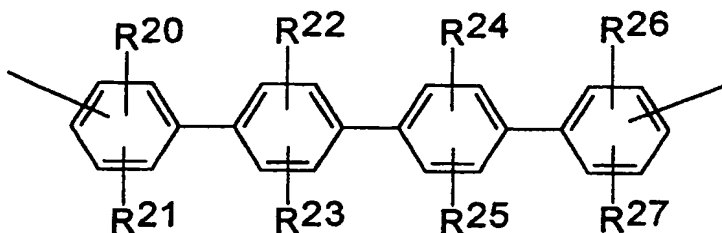
29



30



31



32

und worin  $R^{20}$  bis  $R^{27}$ , die gleich oder verschieden sind, die Bedeutung H, Phenyl,  $C_1$  bis  $C_5$ -Alkyl oder  $C_1$  bis  $C_3$ -Alkoxy haben und die Strukturen 29, 30, 31 oder 32 mit den jeweils benachbarten Stickstoffatomen in beliebiger freier Substitutionsposition verbunden sind, mit der Maßgabe, dass wenn  $n = 1$  oder 2 und Ar Biphenylen oder eine der Gruppen gemäß Formeln 29 bis 32 ist, wenigstens einer der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  ein Triarylsilyl-arylrest oder eine substituierte Triarylmethyl-aryl-Einheit gemäß obiger Formel 4 ist, wobei  $R^{10}$  bis  $R^{12}$  die oben genannte Bedeutung haben.

Bevorzugte Triarylamin-Derivate sind solche der Formel 1, worin  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, insbesondere ist  $n$  gleich 1 oder 2.

Bevorzugte Reste  $R^1$  bis  $R^4$  in Formel 1 haben die Bedeutung Phenyl, Biphenylyl, Methylphenyl, Naphthyl, Fluorenyl, Triarylmethyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl.

Bevorzugte Reste  $R^5$  bis  $R^9$ , die gleich oder verschieden sein können, haben die Bedeutung Methyl oder Phenyl.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung bilden die Reste  $R^5$  und  $R^6$  zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Spiroalkan-Ring.

Bevorzugte Reste  $R^{20}$  bis  $R^{27}$ , die gleich oder verschieden sein können, sind Wasserstoff, Methyl oder Phenyl.



Für den Fall, dass unter den Strukturen Ar mindestens eine Einheit gemäß Formel 3 enthalten ist, stellt bevorzugt mindestens einer der Reste R1 bis R4 eine eine Triarylsilyl-aryl- oder substituierte Triarylmethyl-aryl-Einheit gemäß Formel 4 dar.

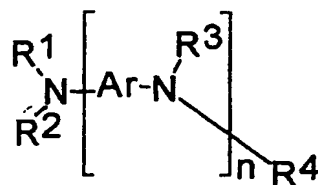
Für den Fall, dass die Strukturen Ar ausschließlich aus Einheiten gemäß Formel 2 bestehen, stellt bevorzugt mindestens einer der Reste R1 bis R4 eine Triarylsilyl-aryl-Einheit gemäß Formel 4, oder eine Triarylmethyl-aryl-Einheit gemäß Formel 4, mit der Maßgabe, dass in diesem Falle mindestens einer der Reste R<sup>10</sup> bis R<sup>13</sup> ungleich H sind, oder eine Triarylmethyl-aryl-Einheit gemäß Formel 4, mit der Maßgabe, dass in diesem Falle mindestens einer der Reste X<sup>1</sup> bis X<sup>4</sup> ein Heteroaromat ist, dar.

Die Reste R<sup>10</sup> bis R<sup>13</sup> sind vorzugsweise H, Phenyl, C<sub>1</sub> bis C<sub>3</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub> bis C<sub>3</sub>-Alkoxy oder Halogen.

Besonders bevorzugt sind Methyl oder Phenyl.

Halogen ist vorzugsweise F oder Cl.

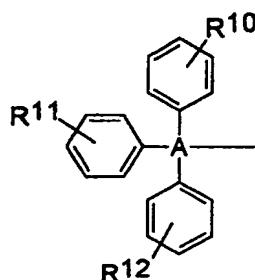
Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Triarylammin-Derivate der allgemeinen Formel



1

worin

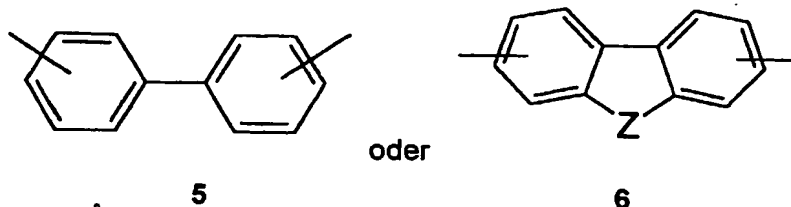
n eine ganze Zahl von 1 – 10 ist; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, die gleich oder verschieden sind, sind Phenyl, Biphenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Fluorenyl, Triphenylmethyl oder Triphenylsilyl, wobei wenigstens einer der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> Triphenylmethyl oder Triphenylsilyl der Formel 4 ist



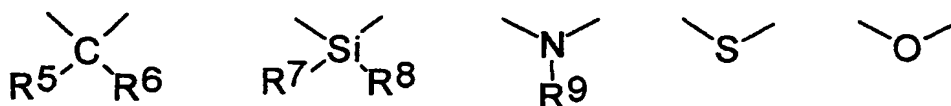
A = C, Si

4

worin  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  und  $R^{12}$ , die gleich oder verschieden sind, die Bedeutung H,  $C_1$  bis  $C_6$ -Alkyl, Cycloalkyl,  $C_2$  bis  $C_4$ -Alkenyl,  $C_1$  bis  $C_4$ -Alkoxy oder Halogen haben, und worin  $R^1$  bis  $R^4$  durch einen oder mehrere Substituenten substituiert sein können; Ar ist



worin Z aus folgenden Strukturen ausgewählt ist



worin  $R^5$  bis  $R^9$ , die gleich oder verschieden sind, H oder  $C_1$  bis  $C_5$ -Alkyl sind, mit der Maßgabe, dass wenn  $n = 1$  und Ar Biphenyl der Formel 5 ist, wenigstens einer der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  ein Triphenylsilylrest gemäß obiger Formel 4 ist, wobei  $R^{10}$  bis  $R^{12}$  die oben genannte Bedeutung haben. Die o.g. bevorzugten Bedeutungen von Ar und  $R^1$  bis  $R^{27}$  gelten auch für diese Ausführungsform.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine organische elektrolumineszente Vorrichtung mit wenigstens einer Lochtransportschicht und einer lumineszenten Schicht, wobei wenigstens eine Lochtransportschicht ein Triarylaminderivat gemäß Formel 1 enthält.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung besteht darin, dass die organische elektrolumineszente Vorrichtung eine lumineszente Schicht aufweist, die ein Triarylaminderivat gemäß Formel 1 enthält.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Triarylamin-Derivaten gemäß Formel 1 als Lochtransportschicht oder lumineszente Substanz in einer organischen elektrolumineszenten Vorrichtung sowie die Verwendung von Triarylamin-Derivaten gemäß Formel 1 als Lochtransportschicht in einer elektrofotografischen Anordnung.

Eine elektrofotografische Vorrichtung ist typischerweise folgendermaßen aufgebaut: Über einer elektrisch leitenden Metallschicht, die entweder auf einer flexiblen Unterlage aufgebracht sein oder aus einer Aluminiumtrommel bestehen kann, befindet sich eine Ladungserzeugungsschicht, die die Aufgabe hat, bei Belichtung positive Ladungsträger in die Ladungstransportschicht zu injizieren. Die Anordnung wird vor der bildmäßigen Belichtung elektrostatisch auf mehrere hundert Volt aufgeladen. Unter dem Einfluß der dadurch hervor-

gerufenen hohen Feldstärke – die Dicke der Ladungserzeugungs- und –transportschicht beträgt typischerweise 15-25  $\mu\text{m}$  – wandern die injizierten positiven Ladungsträger (Elektronen-„Löcher“) zur negativ aufgeladenen Ladungstransportschicht und führen damit zur Entladung der Oberfläche in den von Licht getroffenen Bereichen. In den anschließenden Schritten eines elektrofotografischen Zyklus wird die bildmäßig geladene (bzw. entladene) Oberfläche getonert, der Toner gegebenenfalls auf ein zu bedruckendes Material übertragen, dort fixiert, und abschließend überschüssiger Toner und Restladung entfernt.

Eine elektrolumineszierende Vorrichtung besteht im Prinzip aus einer oder mehreren Ladungstransportschichten, welche zwischen zwei Elektroden, von denen mindestens eine transparent ist, angeordnet ist und eine organische Verbindung enthält. Dabei werden bei einer angelegten Spannung von der Metallelektrode (meist Ca, Mg oder Al, oft in Verbindung mit Silber) aufgrund geringer Austrittsarbeit Elektronen und von der Gegenelektrode Löcher in die organische Schicht injiziert, rekombinieren dort und bilden Singulett-Exzitonen. Diese gehen nach kurzer Zeit in den Grundzustand über und emittieren dabei Licht.

Eine zusätzliche Trennung von Elektronentransportschicht und Elektrolumineszenzschicht führt zu einer Erhöhung der Quantenausbeute. Gleichzeitig kann nun die Elektrolumineszenzschicht sehr dünn gewählt werden. Durch die Austauschbarkeit des fluoreszierenden Materials unabhängig von dessen Elektronentransportverhalten kann die Emissionswellenlänge gezielt im gesamten sichtbaren Spektralbereich eingestellt werden.

Ebenso ist eine Aufspaltung der Lochtransportschicht in zwei Teilschichten und mit unterschiedlicher Zusammensetzung möglich.

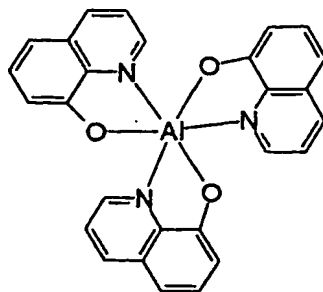
Erfindungsgemäß besteht die organische elektrolumineszente Vorrichtung aus einem Schichtverband, bestehend aus einer Kathode, einer Elektrolumineszenzschicht, welche eine organische Verbindung enthält, und einer Anode, wobei die organische Verbindung in der Loch-Transportschicht ein Triarylamin-Derivat der allgemeinen Formel 1 ist.

Ein bevorzugter Aufbau besteht aus folgenden Schichten:

Substrat – transparente Anode – Lochtransportschicht – Elektrolumineszenzschicht - Elektronentransportschicht – Kathode.

Die Kathode, welche aus Al, Mg, In, Ag oder Legierungen dieser Metalle bestehen kann, hat eine Dicke zwischen 100 und 5000 Å. Die transparente Anode kann aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) mit einer Dicke von 1000 – 3000 Å, einer Indium-Antimon-Zinn-Oxid-Beschichtung oder einer semitransparenten Goldschicht bestehen, welche sich auf einem Glassubstrat befindet.

Die elektrolumineszierende Schicht, die Tris(8-hydroxychinolino)-aluminium gemäß Formel

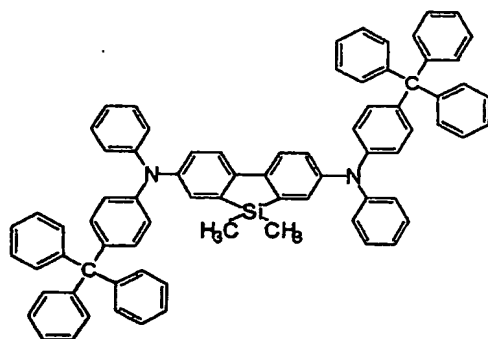


5

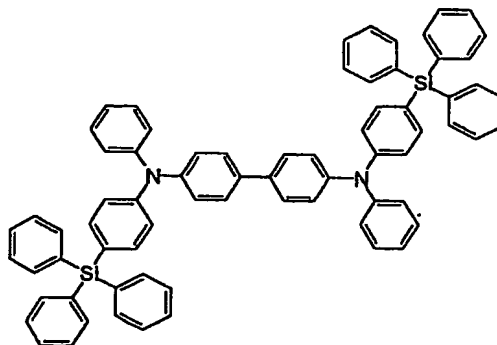
als üblichen lumineszierenden Stoff enthält, enthält gegebenenfalls weitere fluoreszierende Stoffe wie z. B. substituierte Triphenylbutadiene und/oder 1,3,4-Oxadiazol-Derivate, Distyrylarylen-Derivate, Chinacridone, Salizyliden-Zn-Komplexe, Zink-Chelat-Komplexe, mit DCM dotierte Aluminium-Chelat-Komplexe, Squarin-Derivate, 9,10-Bisstyrylanthracen-Derivate oder Europium-Komplexe. Sie kann jedoch auch ausschließlich erfindungsgemäße lumineszierende Verbindungen enthalten oder Gemische davon mit bekannten lumineszierenden Stoffen.

Typische Beispiele für Triarylamin-Derivate nach der allgemeinen Formel 1 sind:

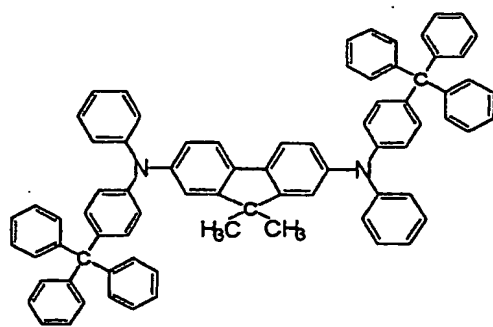
Typische Beispiele für Triarylamin-Derivate nach der allgemeinen Formel 1 sind:



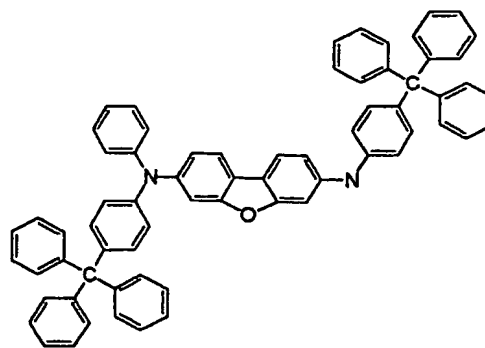
6



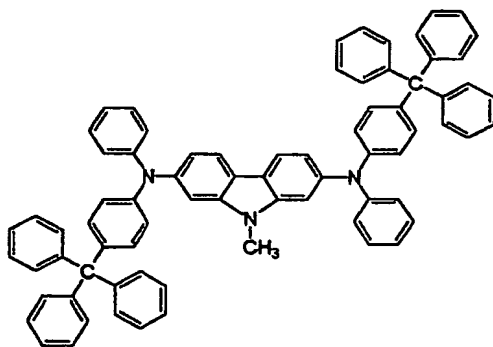
7



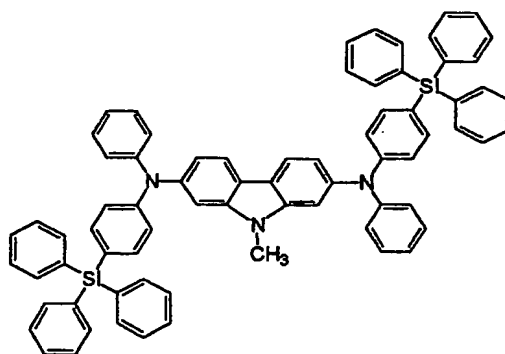
8



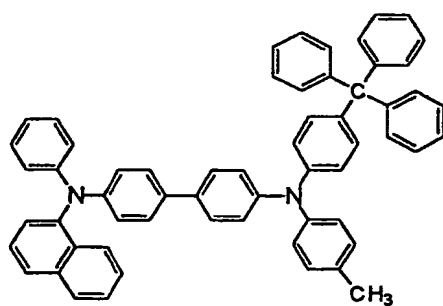
9



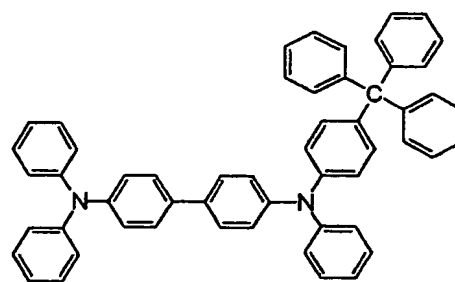
10



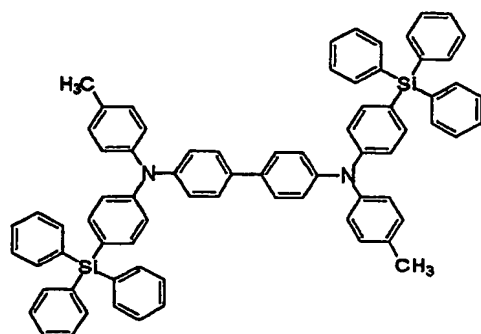
11



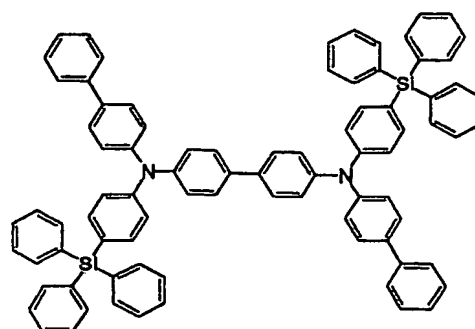
12



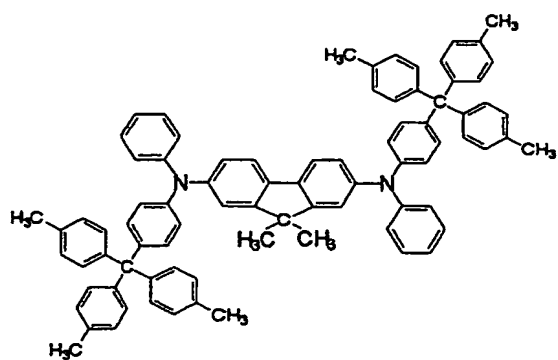
13



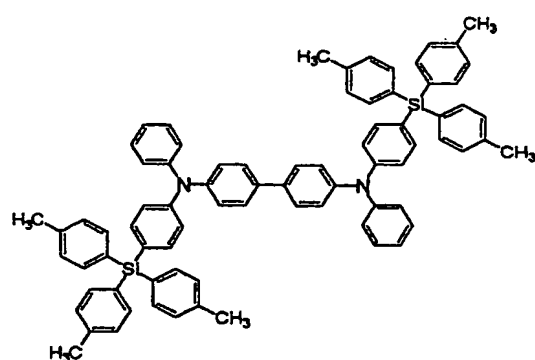
14



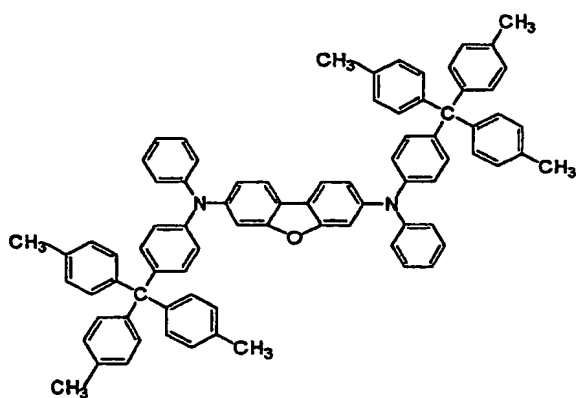
15



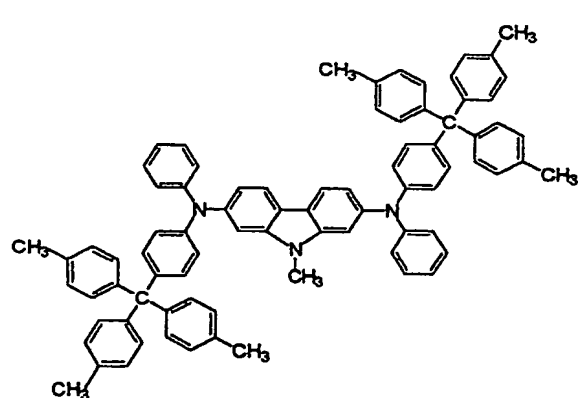
16



17

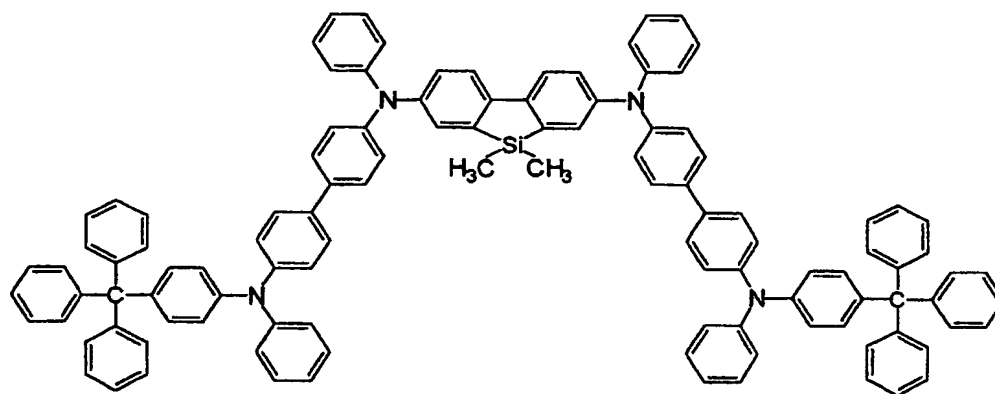


18

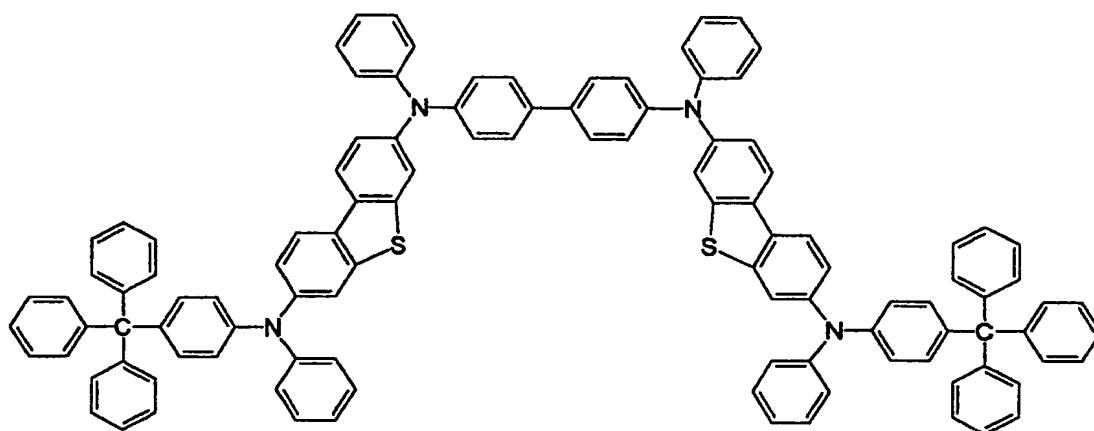


19

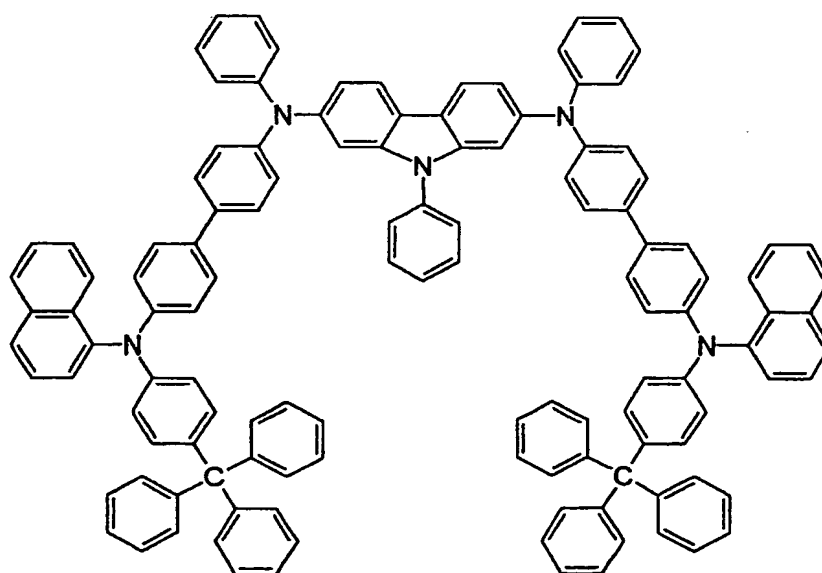
11



20

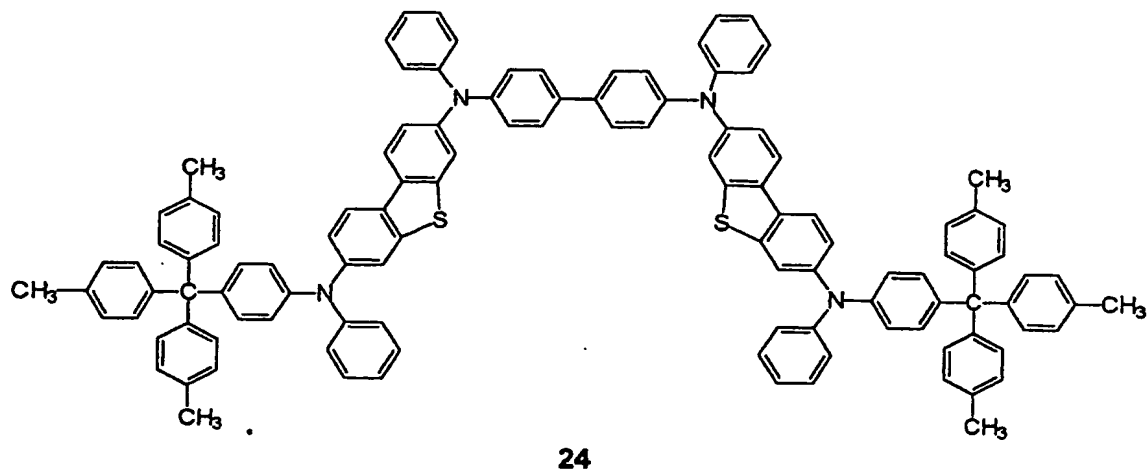


21

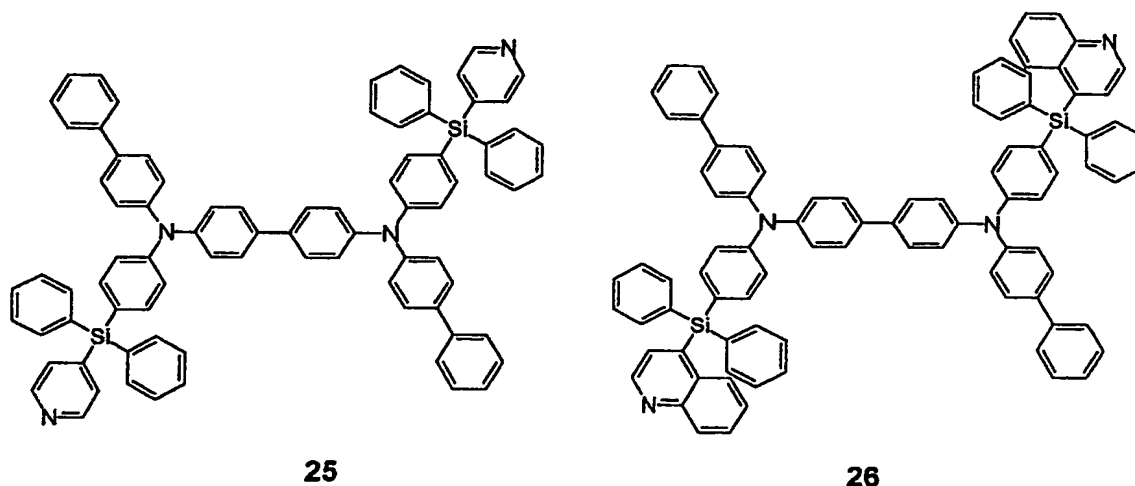


23

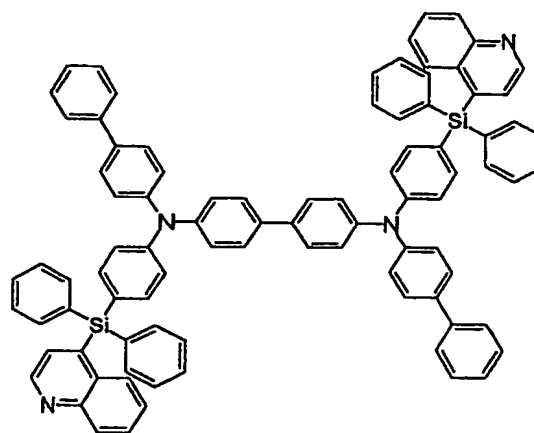
12



24



25



26



In den folgenden Tabellen 1 und 2 sind bevorzugte Ausführungsformen für die Struktureinheiten Ar und die Reste R<sup>x</sup> (R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>) gemäß Formel 1 angegeben.

Tabelle 1: Ar

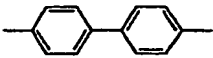
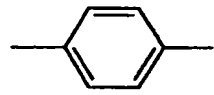
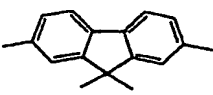
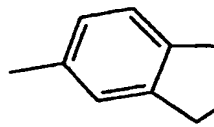
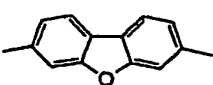
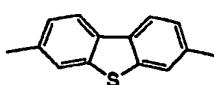
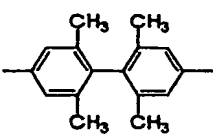
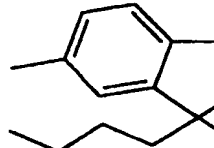
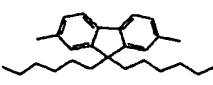
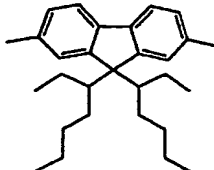
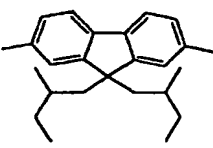
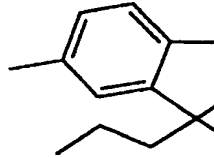
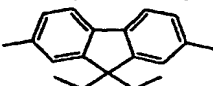
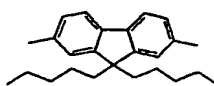
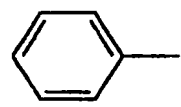
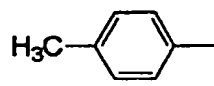
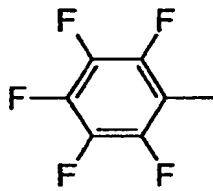
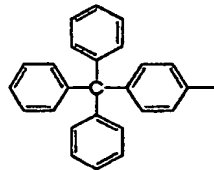
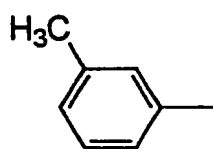
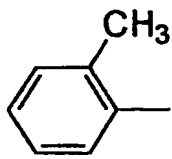
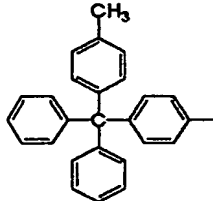
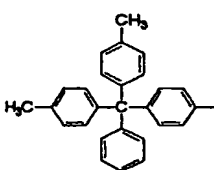
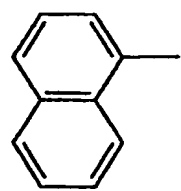
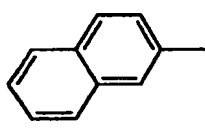
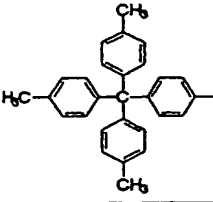
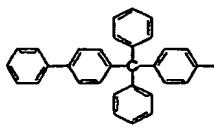
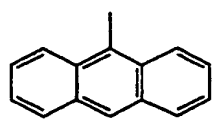
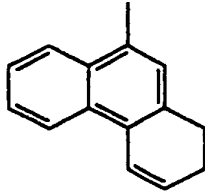
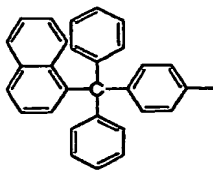
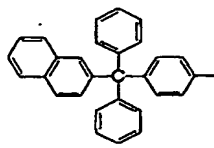
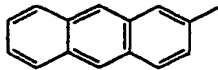
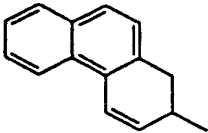
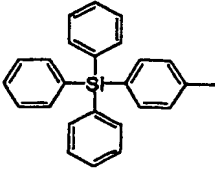
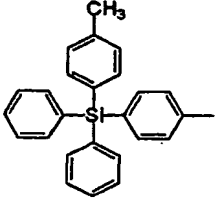
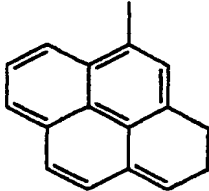
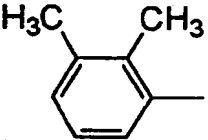
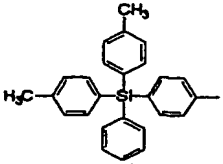
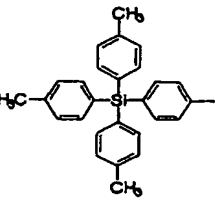
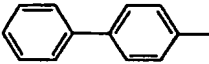
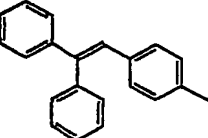
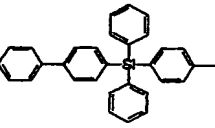
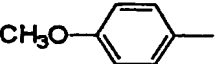
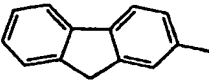
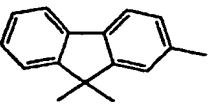
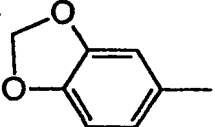
	001		002		003		004
	005		006		007		008
	009		010		011		012
	013		014				

Tabelle 2: R<sup>x</sup>

	100		101		116		117
	102		103		118		119
	104		105		120		121
	106		107		122		123

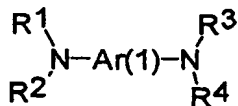
	108		109		124		125
	110		111		126		127
	112		113		128		129
	114		115		130		

- 5 Auf Basis der vorstehend angegebenen Tabellen für Ar und R<sup>n</sup> geben die folgenden Tabellen 3, 4 und 5 die Zusammensetzung bevorzugter konkreter Beispielverbindungen gemäß der allgemeinen Formel 1 für unterschiedliche Werte n wieder.

10

Tabelle 3:

n = 1:



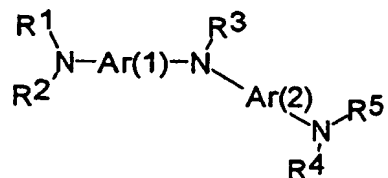
20

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar(1)	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
100	118	001	100	118
100	119		100	119
100	120		100	120
100	121		100	121
100	122		100	122
100	123		100	123
100	124		100	124
100	125		100	125
100	126		100	126
100	127		100	127
100	128		100	128
101	120		100	100
101	121		101	121
101	122		101	122
101	123		101	123
101	124		101	124
101	125		101	125
101	126		101	126
101	127		101	127
101	128		101	128
102	123		102	123
102	124		102	124
103	120		103	120
105	120		105	120
107	121		107	121
110	119		110	119
111	124		111	124
111	128		111	128
112	118		112	118
112	119		112	119
112	120		112	120
112	121		112	121
112	122		112	122
112	123		112	123
112	124		112	124
112	125		112	125
112	126		112	126
112	127		112	127
112	128		112	128
113	124		113	124
115	124		115	124
124	124		124	124
129	127		129	127
129	128		129	128
100	120	002	100	120
100	124		100	124
100	128		100	128
102	124		102	124

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar(1)	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
100	117	003	100	117
100	124		100	124
100	118		100	118
101	117		102	117
101	124		101	124
103	120		103	120
103	124		103	124
112	121		112	121
100	117	004	100	117
100	124		100	124
101	117		101	117
100	117	005	100	117
100	124		100	124
101	123		101	123
101	117		101	117
103	117		103	117
103	122		103	122
100	117		100	117
100	124	006	100	124
101	123		101	123
101	117		101	117
103	117		103	117
103	122		103	122
100	117		100	117
100	121		100	121
101	123	007	101	123
103	118		103	118
100	117		100	117
100	124	008	100	124
101	124		101	124
100	117		100	117
100	124	009	100	124
101	124		101	124
100	124		100	124
100	117	009	100	117
102	117		102	117
102	124		102	124
100	117	010	100	117
100	124		100	124
101	124		101	124
100	117	011	100	117
100	124		100	124
101	124		101	124
100	117	012	100	117
100	124		100	124
101	124		101	124
100	117	013	100	117
100	124		100	124
101	124		101	124
100	117	014	100	117
100	124		100	124
101	124		101	124

5 **Tabelle 4:**

n = 2:

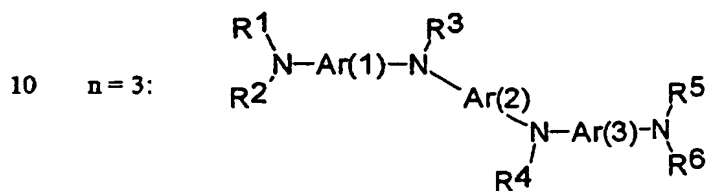


10

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar(1)	R <sup>3</sup>	Ar(2)	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
100	124	001	100	001	124	100
101	120		101		120	101
101	120		120		120	101
104	124		100		124	104
105	123		100		123	105
106	124		100		124	106
107	120		101		120	107
112	118		100		118	112
100	124	001	100	003	124	100
100	117		100		117	100
101	120		101		120	101
101	120		120		120	101
101	117		101		117	101
102	117		100		117	102
103	117		100		117	103
104	124		100		124	104
105	123		100		123	105
106	124		100		124	106
107	120		101		120	107
112	118		100		118	112
100	124	001	100	005	124	100
100	117		100		117	100
101	120		101		120	101
101	120		120		120	101
101	117		101		117	101
102	117		100		117	102
103	117		100		117	103
104	124		100		124	104
105	123		100		123	105
106	124		100		124	106
107	120		101		120	107
112	118		100		118	112
100	124	001	100	006	124	100
100	117		100		117	100
101	120		101		120	101
101	120		120		120	101
101	117		101		117	101
102	117		100		117	102
103	117		100		117	103
104	124		100		124	104
105	123		100		123	105
106	124		100		124	106
107	120		101		120	107
112	118		100		118	112
100	117	003	100	003	117	100
101	124		100		124	101
104	124		100		124	104
100	121	007	100	007	121	100
100	124		100		124	100
103	118		100		118	103
101	121	001	100	007	121	101

5

**Tabelle 5:**



15

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar(1)	R <sup>3</sup>	Ar(2)	R <sup>4</sup>	Ar(3)	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
100	124	001	100	001	100	001	124	100
104	124		100		100		124	104
105	124		100		100		124	105
100	117	001	100	003	100	001	117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120	003	100	001	100	003	120	110
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117	001	100	005	100	001	117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117	005	100	001	100	005	117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117	005	100	006	100	005	117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117	005	100	006	100	005	117	100
100	124		100		100		124	100
104	117		100		100		117	104
112	117		100		100		117	112
100	117	006	100	005	100	006	117	100
100	124		100		100		124	100
104	117		100		100		117	104
112	117		100		100		117	112
100	117	001	100	013	100	001	117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117	001	100	014	100	001	117	100

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar(1)	R <sup>3</sup>	Ar(2)	R <sup>4</sup>	Ar(3)	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117	001	100	007	100	001	117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120	007	100	001	100	007	120	110
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110

5

Die neuen Verbindungen werden nach an sich bekannten Verfahren synthetisiert, z. B. nach der Ullmann-Synthese oder durch edelmetallkatalytische Umsetzungen, ausgehend von geeigneten primären und sekundären Aminen und (entsprechend den Formeln 2 bzw. 3) Dihalogen-biphenylen, Dihalogen-dibenzofuranen, Dihalogen-dibenzothiophenen, Dihalogencarbazolen bzw. Dihalogen-dibenzosilolen, oder ausgehend von geeigneten tertiären Halogenbiphenyl-4-yl-aminen und (entsprechend den Formeln 2 bzw. 3) heteroanalogen Benzidinderivaten.

Unter Ullmann-Synthese wird eine Kondensationsreaktion verstanden, bei der Arylhalogenide, vorzugsweise Aryljodide bei Temperaturen von 100-300 °C unter katalytischer Verwendung von Cu oder Cu-Bronze mit geeigneten Substraten zu C- oder N-Arylierungsprodukten reagieren, wobei auch funktionell substituierte Arylhalogenide bei entsprechendem selektiven Schutz empfindlicher Gruppen umgesetzt werden können.

Bei Einsatz von zwei aufeinanderfolgenden Loch-Transportschichten enthält mindestens eine Schicht Triarylamin-Derivate gemäß Formel 1, vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen 6 – 24.

Bei Einsatz einer zusätzlichen Elektronen-Transportschicht enthält diese bekannte Elektronentransportmaterialien, wie z. B. Bis(-aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole, Triazole oder Dithiolen-Derivate.

Der Einsatz von Loch-Transportmaterialien gemäß Formeln 6 – 24 führt zu einer hohen Dunkelleitfähigkeit der Schichten und damit zu einer niedrigen Ansteuerspannung von weniger als 6 Volt, was eine Verringerung der thermischen Belastung der Vorrichtung zur

- 5 Folge hat. Gleichzeitig weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Loch-Transportmaterialien eine hohe Glasübergangstemperatur von mehr als 150°C bis zu 250 °C und damit eine sehr geringe Neigung auf, in der Schicht zu rekristallisieren. Auf Grund dessen sowie auf Grund der chemischen Struktur dieser relativ großen Moleküle sind aus diesen Stoffen hergestellte Schichten mit und ohne Bindemittelanteil sehr stabil, was die Anwendung der verbreiteten  
10 Technik des „spin coating“ ermöglicht.

Aufgedampfte Schichten sind frei von strukturellen Fehlstellen und haben eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich. Die genannten Eigenschaften ermöglichen die Herstellung neuer organischer elektrolumineszenter Vorrichtungen mit hoher Lichtausbeute ( $> 10\,000\text{ cd/m}^2$ ) bei gleichzeitig deutlich verbesserter Langzeitstabilität ( $> 10\,000\text{ Std.}$ ). Der  
15 Arbeitsbereich dieser Vorrichtungen liegt im Temperaturbereich 100 bis 200 °C, vorzugsweise 120-200 °C, insbesondere 120 bis 150 °C.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der vorliegenden Erfindung, sollen diese jedoch in keiner Weise einschränken:

Beispiel 1:

- 20 *Herstellung von N,N'-Bis-(4'-(N-triphenylmethyl)-phenyl)-N-naphth-1-yl-amino)-biphenyl)-N,N'-bisphenyl-2,7-amino-9-phenylcarbazol (Formel 23)*

Eine Glasapparatur, bestehend aus einem 500-ml-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Magnetrührer, Thermometer und Gaseinleitungsrohr versehen ist, wird 2 Std. bei 120°C ausgeheizt, um das an den Glaswänden gebundene Wasser zu entfernen.

- 25 Die Apparatur wird unter Stickstoff mit 160 ml über Na getrocknetem und mit N<sub>2</sub> gespültem o-Xylol beschickt. Unter Rühren werden 6,3 mg Palladiumacetat und 5,2 ml einer 1%igen Lösung von Tri-tert.-butylphosphin in trockenem o-Xylol zugegeben, wobei sich der Katalysatorkomplex bildet.

- Zu der entstandenen klaren gelben Lösung werden 12,9 g Natrium-tert.-butylat, 23,8 g 2,7-Dianilino-N-phenylcarbazol und 69,1 g N-Triphenylmethyl-phenyl-N-naphth-1-yl-(4-brombiphenyl)-amin geben.  
30

- Unter weiterem Aufrechterhalten einer Stickstoffatmosphäre und unter Rühren wird der Kolbeninhalt im Ölbad auf 120°C erwärmt. Nach ca. 30 min beginnt die Ausscheidung von NaBr. Der Ansatz wird 3 Stunden bei 120°C reagieren gelassen. Danach wird der Kolbeninhalt mit  
35 Toluol auf das Doppelte seines Volumens verdünnt und dann unter Rühren in die zehnfache Menge Methanol eingegossen. Dabei fällt das Rohprodukt aus und kann abfiltriert werden.

- Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Dodekan umgefällt und danach nochmals aus DMF umkristallisiert. Abschließend wird das Produkt im Höchstvakuum ( $< 10^{-5}$  Torr) sublimiert. Man erhält ca. 30 g reines N,N'-Bis-(4'-(N-triphenylmethyl)-phenyl)-N-naphth-1-yl-amino)-biphenyl)-N,N'-bisphenyl-2,7-amino-N-phenylcarbazol. Es wurde ein T<sub>g</sub>-Wert von  
40 190°C gemessen



5 **Beispiel 2:** *Herstellung von N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(4-triphenyl-methyl-phenyl)-amino-9-methyl-carbazol (Formel 10)*

In einer Apparatur, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, werden 20,35 g 2,7-Dianilino-9-methylcarbazol und 49,4 g 4-Bromphenyl-tri-(4-methylphenyl)-methan unter Verwendung von 12,9 g Natrium-tert.-butylat als wasserentziehende Base, 12,6 mg Palladiumacetat und 10,4 ml einer 1%igen Lösung von Tri-tert.-butylphosphin als Katalysator nach der dort angegebenen Verfahrensweise umgesetzt.

Isolierung, Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgt ebenfalls analog Beispiel 1. Man erhält ca. 17 g reines N,N'-Diphenylamino-N,N'-bis-(4-(tri-4-methylphenyl)-methyl)-phenylamino-9-methyl-carbazol. Der mit einer DSC-Meßeinrichtung ermittelte T<sub>g</sub>-Wert liegt bei 159°C

15 **Beispiel 3**

*Herstellung von N,N'-Di-(triphenylsilyl-phenyl)-N,N'-diphenyl-benzidin (Formel 7)*

In einer Apparatur, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, werden 14,2 g N,N'-Diphenylbenzidin und 34,9 g 4-Bromphenyl-triphenyl-silan unter Verwendung von 12,9 g Natrium-tert.-butylat als wasserentziehende Base, 12,6 mg Palladiumacetat und 10,4 ml einer 1%igen Lösung von Tri-tert.-butylphosphin als Katalysator nach der dort angegebenen Verfahrensweise umgesetzt.

Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Xylol unter Zusatz von 5% Kieselgel und in zweiter Stufe durch Umkristallisation aus DMF. Man erhält 16,5 g reines N,N'-Di-(triphenylsilyl-phenyl)-N,N'-diphenyl-benzidin, dessen Glasübergangstemperatur, gemessen mittels DSC, 164°C beträgt.

25 **Beispiel 4** *Herstellung von N-4-Methylphenyl-N-(triphenylmethyl-phenyl)-N'-phenyl-N'-naphth-1-yl-p,p'-benzidin (Formel 12)*

In der in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Apparatur werden 18,9 g Brombiphenyl-phenyl-naphthyl-amin mit 17,9 g Trityl-methyl-diphenylamin unter Verwendung von 12,9 g Natrium-tert.-butylat als wasserentziehende Base, 12,6 mg Palladiumacetat und 10,4 ml einer 1%igen Lösung von Tri-tert.-butylphosphin als Katalysator in analoger Verfahrensweise umgesetzt.

Die Reinigung erfolgt analog Beispiel 1, wobei in erster Stufe ein Lösungsmittelgemisch aus Dodekan/Xylol 4:1 und in zweiter Stufe ein Gemisch DMF/n-Butanol 1:1 verwendet wird. Man erhält 20 g N-4-Methylphenyl-N-(triphenylmethyl-phenyl)-N'-phenyl-N'-naphth-1-yl-p,p'-benzidin. Die Glasübergangstemperatur dieser Verbindung beträgt 151°C.

35 **Beispiel 5** *Herstellung von N,N'-Bis-(-7-(N-(4-triphenylmethyl-phenyl)-N-phenyl-amino)-dibenzothiophen-2-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin (Formel 21)*

40 In der oben beschriebenen Apparatur werden 36,1 g N,N'-Bis-(-7-brom-dibenzothiophen-2-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin mit 34,6 g N-Tritylphenyl-N-phenyl-amin umgesetzt. Als Katalysa-

- 5 tor werden die in Beispiel 1 angegebenen Verbindungen in den dort angegebenen Mengen eingesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 7 Stunden wird das Produkt mit Methanol ausgefällt.

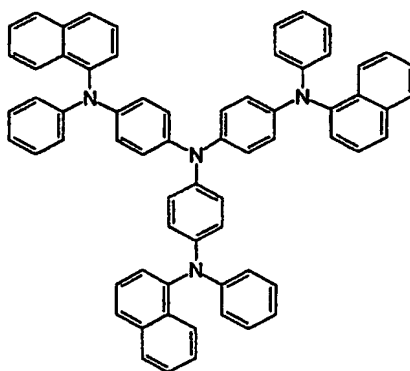
Das Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Xylol sowie durch dreimaliges Umkristallisieren aus DMF gereinigt.

- 10 Man erhält 22 g N,N'-Bis-(-7-(N-(4-triphenylmethyl-phenyl)-N-phenyl-amino)-dibenzothiophen-2-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin mit einem Glaspunkt von 186°C.

#### Beispiel 6

##### *Elektrolumineszente Anordnung*

- 15 Auf einem Glassubstrat, das mit einer Indium-Zinnoxid-Elektrode (ITO) beschichtet ist, wird im Ultrahochvakuum ( $10^{-8}$  hPa) eine Beschichtung aufgebracht. Sie besteht aus einer 55 nm dicken Lochtransportschicht, bestehend aus der bekannten Starburst-Verbindung 25,



25

- 20 einer 5 nm dicken Emissionsschicht aus N,N'-Bis-(4'-(N-(triphenylmethyl)-phenyl)-N-naphth-1-yl-amino)-biphenyl)-N,N'-bisphenyl-2,7-amino-N-phenylcarbazol, wie es gemäß Beispiel 1 erhalten wird, einer 30 nm dicken Elektronentransportschicht des Chelatkomplexes AlQ<sub>3</sub>. Die Schichten werden bei Wachstumsraten von etwa 0,1 nm/s abgeschieden. Anschließend wird eine 90 nm dicke Aluminiumkathode aufgebracht.
- 25 Zur Bestimmung der Elektrolumineszenz-Kennlinie wird zwischen der ITO-Elektrode und der Aluminiumelektrode eine Spannung angelegt. Die Leistung des emittierten Lichtes wird mit einer großflächigen Si-Photodiode gemessen, die direkt unterhalb des Glaträgers angebracht ist.

Folgende Ergebnisse werden erreicht:

- |   |                         |
|---|-------------------------|
| 30 Turn-on-Voltage (1 cd/m <sup>2</sup> )       | 2,8 Volt                |
| max. Luminance (15 V)                           | 31200 cd/m <sup>2</sup> |
| Photometric Efficiency (100 cd/m <sup>2</sup> ) | 2,40 cd/A               |
| Lum. Efficiency (100 cd/m <sup>2</sup> )        | 1,20 cd/W               |
| ext. Quantum Efficiency                         | 0,52 %                  |

5

**Beispiel 7:*****Elektrolumineszente Anordnung***

Es wird die gleiche Schichtanordnung hergestellt wie in Beispiel 6, jedoch wird in der Emissionsschicht das N,N'-Diphenyl-N,N'-bis-(4-triphenyl-methyl-phenyl)-amino-9-methyl-carbazol

10 gemäß Beispiel 2 verwendet.

Folgende Ergebnisse werden erreicht:

	Turn-on-Voltage (1 cd /m <sup>2</sup> )	2,9 Volt
	max. Luminance (15 V)	24100 cd/m <sup>2</sup>
15	Photometric Efficiency (100 cd/m <sup>2</sup> )	2,15 cd/A
	Lum. Efficiency (100 cd/m <sup>2</sup> )	1,28 cd/W
	ext. Quantum Efficiency	0,39 %

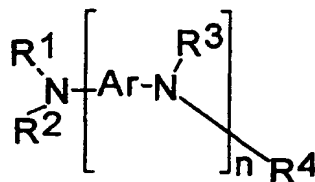
Die vorstehend angeführten Beispiele zeigen, dass auf erfindungsgemäße Weise hergestellte Substanzen Glasktemperaturen über 150°C aufweisen. Darüberhinaus war die zu beobachtende Tendenz dieser Substanzen, in den unter ihrer Verwendung hergestellten amorphen Schichten zu rekristallisieren, extrem gering.

20

5

# Patentansprüche

## 1. Triarylamin-Derivate der allgemeinen Formel 1



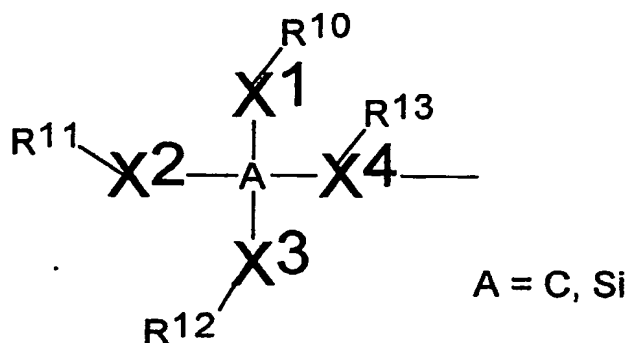
10

1

worin n eine ganze Zahl von 1 – 10 ist; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, die gleich oder verschieden sind, sind Phenyl, Biphenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Fluorenyl, Triarylmethyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl, wobei wenigstens einer der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> Triaryl-

15

methyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl der Formel 4 ist



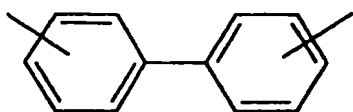
4

worin die aromatischen oder heteroaromatischen Einheiten X<sup>1</sup> bis X<sup>4</sup>, die gleich oder verschieden sind, Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Pyrenyl, Pyridyl oder Chinolyl sind und worin R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> die gleich oder verschieden sind, die Bedeutung H, C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkyl, Cycloalkyl, C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Dialkylamino, Diarylamino, Halogen, Hydroxy, Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl haben, und worin R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> in der Bedeutung Phenyl, Biphenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Fluorenyl durch einen oder mehrere Substituenten C<sub>1</sub> bis C<sub>3</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub> bis C<sub>2</sub>-Alkoxy oder Halogen substituiert sein können;

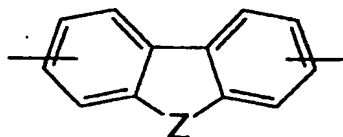
20

25

Ar ist eine Struktur der Formel 2 oder 3



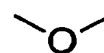
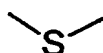
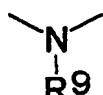
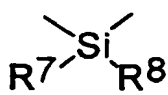
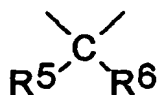
2



3

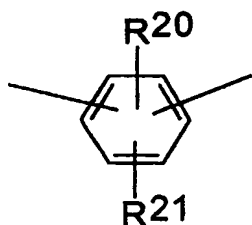
wobei bei n>1 die Struktur Ar gleich oder verschieden sein kann und

- 5 worin Z in Formel 3 aus folgenden Strukturen ausgewählt ist

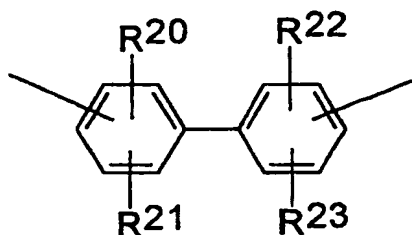


worin  $\text{R}^5$  bis  $\text{R}^9$ , die gleich oder verschieden sind, H oder  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{15}$ -Alkyl sind, oder  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  oder  $\text{R}_7$  und  $\text{R}_8$  bilden zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen alicyclischen oder heterocyclischen Ring und bilden somit zusammen mit dem Fünfring, an den sie gebunden sind, ein

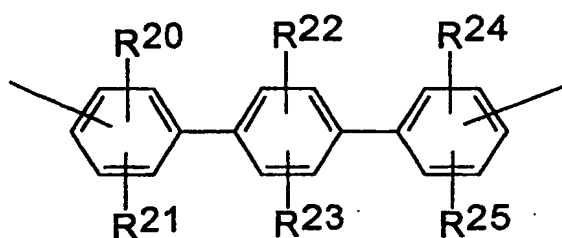
- 10 Spiro-Ringsystem, wobei O, N oder S die heterocyclischen Elemente sein können;  
oder Ar ist eine Struktur der Formel 29, 30, 31 oder 32



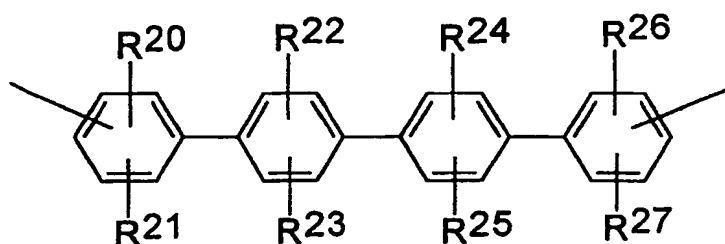
29



30



31



32

15 und worin  $\text{R}^{20}$  bis  $\text{R}^{27}$ , die gleich oder verschieden sind, die Bedeutung H, Phenyl,  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_5$ -Alkyl oder  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_3$ -Alkoxy haben und Ar mit den jeweils benachbarten Stickstoffatomen in beliebiger freier Substitutionsposition verbunden ist,

5 mit der Maßgabe, dass wenn  $n = 1$  oder  $2$  und Ar Biphenylen oder eine der Gruppen gemäß Formeln 29 bis 32 ist, wenigstens einer der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  ein Triarylsilyl-arylrest oder eine substituierte Triarylmethyl-aryl-Einheit gemäß obiger Formel 4 ist, wobei  $R^{10}$  bis  $R^{12}$  die oben genannte Bedeutung haben.

10 2. Triarylamin-Derivate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formeln 1  $n$  eine ganze Zahl von  $1 - 4$ , vorzugsweise  $1$  oder  $2$  ist.

3. Triarylamin-Derivate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste  $R^1$  bis  $R^4$  der allgemeinen Formel 1 die Bedeutung Phenyl, Biphenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Fluorenyl, Triarylmethyl-aryl oder Triarylsilyl-aryl haben.

15 4. Triarylamin-Derivate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste  $R^5$  bis  $R^9$ , gleich oder verschieden, die Bedeutung Methyl oder Phenyl haben.

5. Triarylamin-Derivate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste  $R^5$  und  $R^6$  zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Spiroalkan-Ring bilden.

20 6. Triarylamin-Derivate gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die Reste  $R^{20}$  bis  $R^{27}$ , gleich oder verschieden, H, Methyl oder Phenyl darstellen.

7. Organische elektrolumineszente Vorrichtung mit wenigstens einer Lochtransportschicht und einer lumineszenten Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Lochtransportschicht ein Triarylaminderivat gemäß Anspruch 1 enthält.

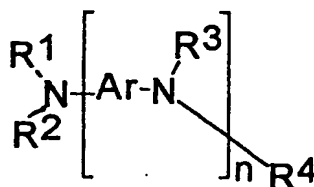
25 8. Organische elektrolumineszente Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszente Schicht ein Triarylaminderivat gemäß Anspruch 1 enthält.

9. Verwendung von Triarylamin-Derivaten gemäß Anspruch 1 als Lochtransportschicht oder lumineszente Substanz in einer organischen elektrolumineszenten Vorrichtung.

10. Verwendung von Triarylamin-Derivaten gemäß Anspruch 1 als Lochtransportschicht in einer elektrofotografischen Anordnung.

30

11. Triarylamin-Derivate nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



1

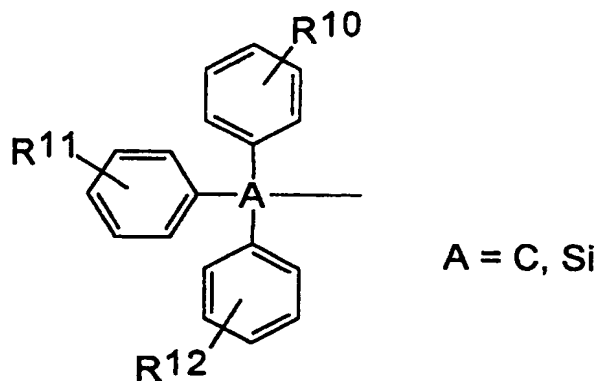
worin

35  $n$  eine ganze Zahl von  $1 - 10$  ist;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$ , die gleich oder verschieden sind, sind

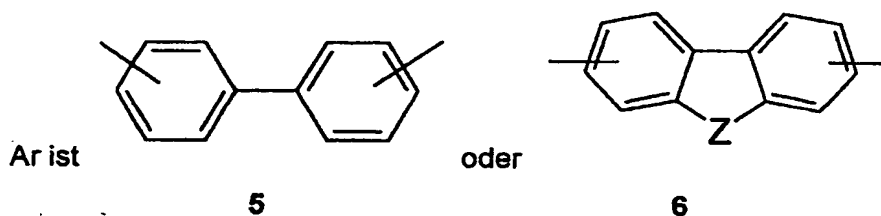
Phenyl, Biphenyl, Methylphenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl, Fluorenyl, Triphenylmethyl oder Triphenylsilyl,

- 5 wobei wenigstens einer der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  Triphenylmethyl oder Triphenylsilyl der Formel 4 ist

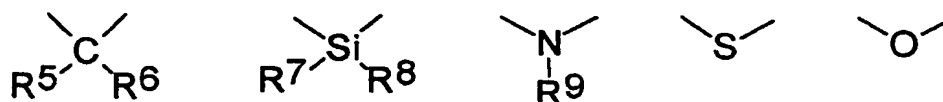


4

- 10 worin  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  und  $R^{12}$ , die gleich oder verschieden sind, die Bedeutung H,  $C_1 \dots C_6$ -Alkyl, Cycloalkyl,  $C_2$  bis  $C_4$ -Alkenyl,  $C_1$  bis  $C_4$ -Alkoxy oder Halogen haben, und worin  $R^1$  bis  $R^4$  durch einen oder mehrere Substituenten substituiert sein können;



- 15 worin Z aus folgenden Strukturen ausgewählt ist



- 20 worin  $R^5$  bis  $R^9$ , die gleich oder verschieden sind, H oder  $C_1$  bis  $C_5$ -Alkyl sind, mit der Maßgabe, dass wenn  $n = 1$  und Ar Biphenyl ist, wenigstens einer der Reste  $R^1 \dots R^9$  ein Triphenylsilylrest gemäß obiger Formel 1 ist, wobei  $R^{10}$  bis  $R^{12}$  die oben genannte Bedeutung haben.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 02/04758

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C211/54 C07C211/61 H05B33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 56091 A (KANITZ ANDREAS ; NUYKEN OSKAR (DE); SIEMENS AG (DE); MIELKE GEORG F) 2 August 2001 (2001-08-02) Seite 8, Verbindung TritTPD, Seite 19, Zeile 3 - Seite 20, Zeile 16 claims 1,2,7	1-3,6-11
A	US 6 251 531 B1 (ENOKIDA TOSHIO ET AL) 26 June 2001 (2001-06-26) Tabelle 1, Eintrag (26) claim 1	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 May 2003

Date of mailing of the international search report

03/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/04758

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0156091	A	02-08-2001	WO 0156091 A2	02-08-2001
US 6251531	B1	26-06-2001	DE 69625018 D1	09-01-2003
			DE 69625018 T2	10-04-2003
			EP 1146034 A1	17-10-2001
			EP 0765106 A2	26-03-1997
			JP 3340687 B2	05-11-2002
			JP 11265788 A	28-09-1999
			JP 2924809 B2	26-07-1999
			JP 10072579 A	17-03-1998
			JP 2924810 B2	26-07-1999
			JP 10072580 A	17-03-1998
			JP 10072581 A	17-03-1998
			KR 204220 B1	15-06-1999
			US 5759444 A	02-06-1998

BEST AVAILABLE COPY

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C211/54 C07C211/61 H05B33/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C H05B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 56091 A (KANITZ ANDREAS ;NUYKEN OSKAR (DE); SIEMENS AG (DE); MIELKE GEORG F) 2. August 2001 (2001-08-02) Seite 8, Verbindung TritTPD, Seite 19, Zeile 3 - Seite 20, Zeile 16 Ansprüche 1,2,7 ---	1-3,6-11
A	US 6 251 531 B1 (ENOKIDA TOSHIO ET AL) 26. Juni 2001 (2001-06-26) Tabelle 1, Eintrag (26) Anspruch 1 -----	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Mai 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, O

# INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/04758

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0156091	A	02-08-2001	WO	0156091 A2	02-08-2001
US 6251531	B1	26-06-2001	DE	69625018 D1	09-01-2003
			DE	69625018 T2	10-04-2003
			EP	1146034 A1	17-10-2001
			EP	0765106 A2	26-03-1997
			JP	3340687 B2	05-11-2002
			JP	11265788 A	28-09-1999
			JP	2924809 B2	26-07-1999
			JP	10072579 A	17-03-1998
			JP	2924810 B2	26-07-1999
			JP	10072580 A	17-03-1998
			JP	10072581 A	17-03-1998
			KR	204220 B1	15-06-1999
			US	5759444 A	02-06-1998

BEST AVAILABLE COPY

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
30 January 2003 (30.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/008515 A1

(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: C09K 11/06,  
C07D 209/88, 401/14, H05B 33/14

(21) International Application Number: PCT/GB02/03115

(22) International Filing Date: 4 July 2002 (04.07.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
0117377.2 17 July 2001 (17.07.2001) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): CDT OXFORD LIMITED [GB/GB]; Greenwich House, Madingley Rise, Madingley Raod, Cambridge CB3 0TX (GB).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): LY, Tuan, Quoc [GB/GB]; CDT Oxford Limited, Greenwich House, Madingley Rise, Madingley Road, Cambridge CB3 0TX (GB).

(74) Agent: WILKINSON, Stephen, John; Stevens, Hewlett & Perkins, 1 St Augustine's Place, Bristol BS1 4UD (GB).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

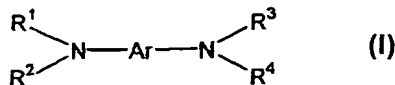
(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: TERTIARY DIAMINES CONTAINING HETEROCYCLIC GROUPS AND THEIR USE IN ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES



(57) Abstract: Tertiary diamines having formula (I), wherein Ar is an aromatic group selected from: formula (n), where n = 1 to 3; formula (m), where m = 1 to 3; formula (p), where p = 1 to 3, R<sup>1</sup> is a group selected from alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano, nitro and cycloalkyl and an aromatic heterocyclic group optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo group; R<sup>2</sup> is a fused bicyclic or tricyclic aromatic heterocyclic group selected from formula (A) and formula (B), which heterocyclic group may, optionally, be substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo and wherein Q is O, S or N-R<sup>5</sup> where R<sup>5</sup> is H, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano or nitro. R<sup>3</sup> is a group selected from alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano, nitro and cycloalkyl, and an aromatic heterocyclic group optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo; and R<sup>4</sup> is a group selected from carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro and alkyl, and aromatic heterocyclic optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, aryl optionally substituted by at least one halo, and cycloalkyl are disclosed. These compounds are useful as light emitting materials, hole injection materials or hole transporting materials in organic light emitting devices, particularly having application in flat panel displays.

WO 03/008515 A1

## TERTIARY DIAMINES CONTAINING HETEROCYCLIC GROUPS AND THEIR USE IN ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

This invention relates to tertiary diamines containing heterocyclic groups, to organic electroluminescent devices incorporating them and to the use of such diamines as light emitting materials, hole injecting materials or hole transporting materials in such devices. These devices may be utilised in flat-panel displays.

Flat-panel displays are the critical enabling technology for many current applications such as mobile and video telephones and lap-top and palm-top computers.

Currently, the flat-panel display market is dominated by liquid crystal technology. However, liquid crystal display devices suffer several drawbacks such as small operational viewing angles, poor image contrast and high power consumption. As an alternative technology for flat panel displays, organic electroluminescent (also known as organic light emitting diode) displays using organic or organometallic molecules or semi-conducting polymers offer the potential for lower cost, improved viewing angles, better contrast and lower power consumption. Although organic electroluminescent displays have recently entered commercial production, there is still significant scope for enhancing performance parameters such as lifetime, efficiency and colour.

Typically, a flat-panel device comprises a multi-layer assembly of structurally important films. In such a device an electroluminescent medium is sandwiched between two electrodes, at least one which is transparent. The electroluminescent medium emits light in response to the application of an electrical potential difference across the electrodes. When the display incorporates patterned red, green and blue light emitters it can produce a colour image.

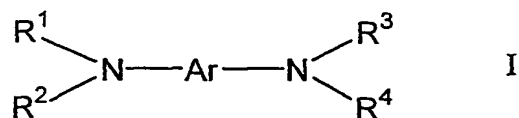
The electroluminescent medium lying between the electrodes may itself comprise separate zones, e.g., a hole injecting and transporting zone and a luminescent electron injecting and transporting zone. The interface of these

two organic zones constitutes an internal junction which allows the injection of holes into the luminescent electron injecting and transporting zone, so that recombination of holes and electrons can take place giving rise to luminescence, but which blocks electron injection into the hole injecting and transporting zone. Alternatively, there may be a luminescent hole injecting and transporting zone combined with an electron injecting and transporting zone or a three layer device with separate hole injecting and transporting zone, a luminescent zone and an electron injecting and transporting zone. It is also possible for the hole injecting zone to be separate from the hole transporting zone.

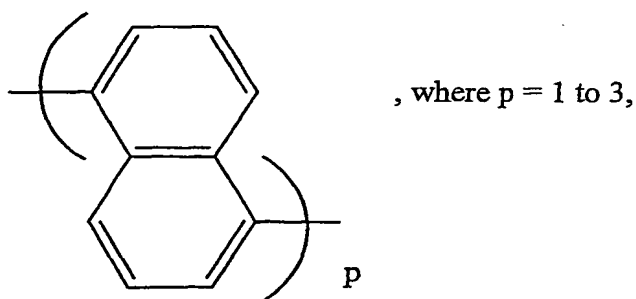
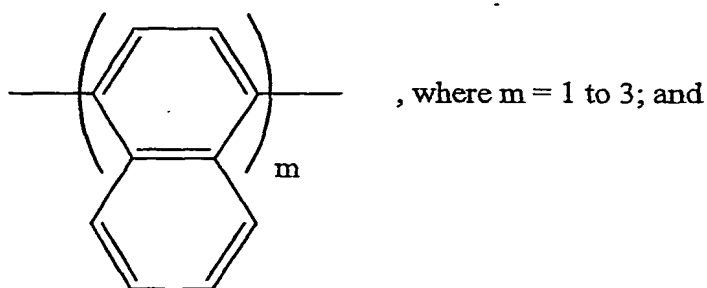
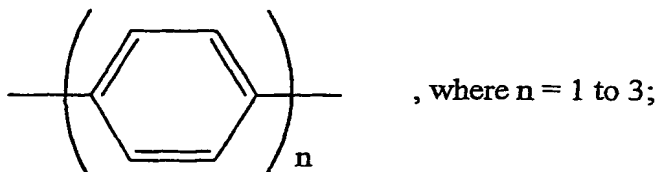
In order to achieve a good charge balance in organic electroluminescent devices charge transport layers are included. The resulting devices which comprise a multi-layered structure generally exhibit improved performance compared to single layer devices which comprise an emitting material located between the electrodes of the device. In addition to high luminoefficiency the organic electroluminescent material sandwiched between the electrodes should exhibit thermal stability and operational durability if the device is to be useful in flat-panel displays. Therefore, the organic electroluminescent material needs to comprise compounds which perform well as charge transporters at higher temperatures as well as ones which meet the requirements for emission performance. The most common existing hole transporting material in conventional technology is (N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (NPB). The use of this material is disclosed in US-A-5,061,569. Unfortunately, the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of NPB is only 96°C. Because NPB has such a low T<sub>g</sub> its application has to be restricted to devices which operate at relatively low temperatures. Furthermore, displays comprising devices containing NPB have a limited lifetime.

The present invention provides compounds which have good hole transporting, hole injection and emitting properties which are able to perform at relatively high temperatures.

According to the present invention there is provided a compound having the formula I

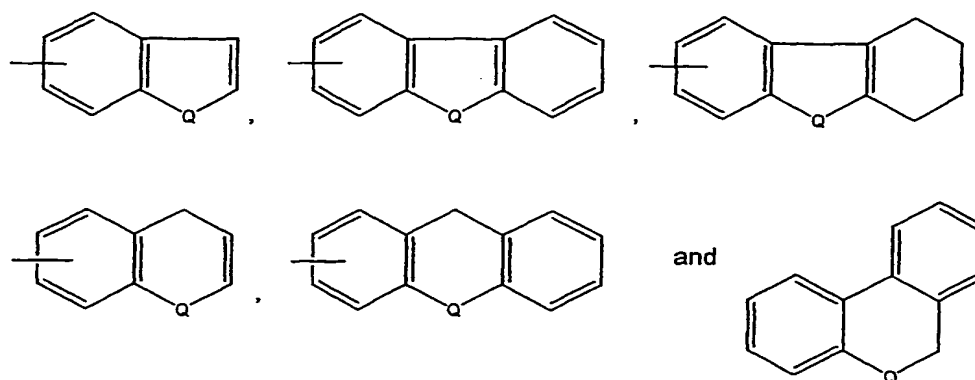


wherein Ar is an aromatic group selected from:



$R^1$  is a group selected from alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano, nitro and cycloalkyl and an aromatic heterocyclic group optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo group;

$R^2$  is a fused bicyclic or tricyclic aromatic heterocyclic group selected from



which heterocyclic group may, optionally, be substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo and wherein Q is O, S or N- $R^5$  where  $R^5$  is H, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano or nitro.

$R^3$  is a group selected from alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano, nitro and cycloalkyl, and an aromatic heterocyclic group optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo; and

$R^4$  is a group selected from carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro and alkyl, and aromatic heterocyclic optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, aryl optionally substituted by at least one halo, and cycloalkyl.

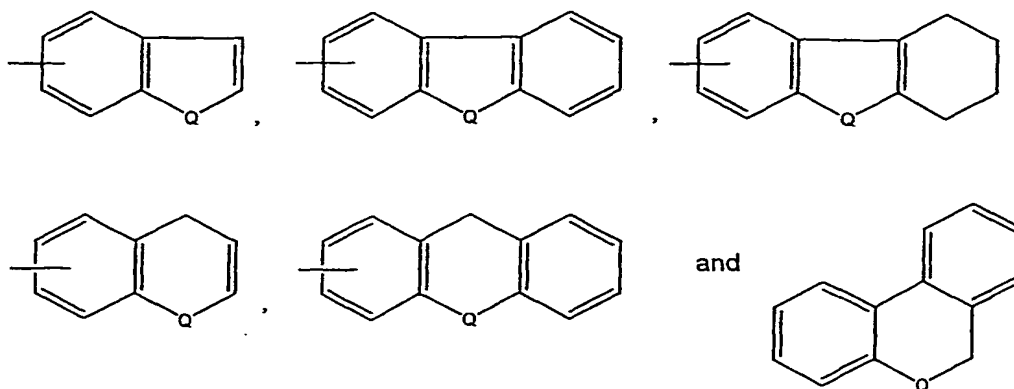
Further according to the present invention there is provided an electroluminescent device comprising a compound of the formula I, as defined above.

Compounds of the invention have higher  $T_g$  values than NPB. They have good hole transporting properties and can be used as either hole injecting or hole transporting layers in an organic light emitting device.



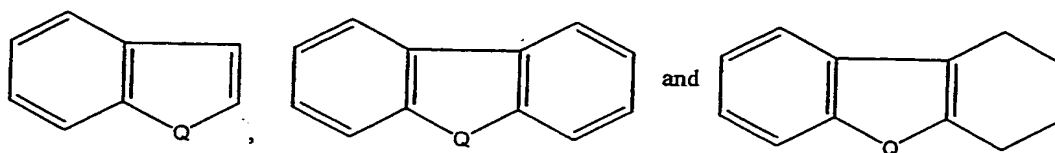
In the compounds of formula I above  $R^1$  is a group selected from alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from alkyl, halo, cyano, nitro and cycloalkyl, and an aromatic heterocyclic group optionally substituted by at least one group selected from alkyl, halo, cycloalkyl, cyano, nitro and aryl optionally substituted by at least one halo group. Preferred groups for the group  $R^1$  are 1 to 6C alkyl, 2 to 6C alkenyl, 5 or 6C cycloalkyl, 5 or 6C cycloalkenyl, 6 to 15C aryl which may be substituted by at least one 1 to 6C alkyl, halo (e.g., F, Cl, Br and I), cyano, nitro or 5 or 6C cycloalkyl and aromatic heterocyclic groups selected from mono, bi or tricyclic heterocyclic groups containing at least one ring heteroatom selected from O, S and N, which aromatic heterocyclic group may be substituted by one or more 1 to 6C alkyl, halo (e.g., F, Cl, Br and I), 5 or 6C cycloalkyl, cyano, nitro or phenyl optionally substituted by at least one halo group. Examples of groups which are particularly preferred for  $R^1$  include the alkyl groups methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl and tert-butyl, the aromatic groups phenyl, naphthyl, arthryl, phenanthryl and pyrenyl which are optionally, but preferably, substituted by 1-6C alkyl or an electron withdrawing group selected from F, -CN and -NO<sub>2</sub>, and the heterocyclic groups pyridyl and quinolyl which are optionally substituted by 1-6C alkyl or an electron withdrawing group selected from F, -CN or -NO<sub>2</sub>.

In the formula I above the group  $R^2$  is a fused bicyclic or tricyclic aromatic heterocyclic group selected from

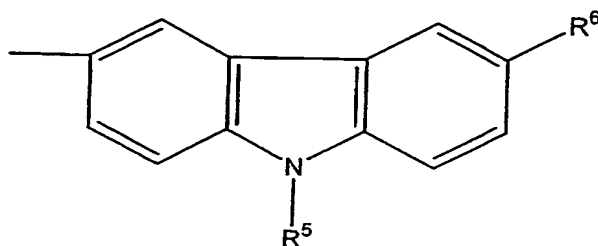


which heterocyclic group may, optionally, be substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo and wherein Q is O, S or N-R<sup>5</sup> where R<sup>5</sup> is H, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano or nitro.

Preferably, R<sup>2</sup> is a group selected from



which heterocyclic group may, optionally, be substituted as described above and wherein Q is O, S or N-R<sup>5</sup> where R<sup>5</sup> is H, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one group selected from alkyl, halo, cyano and nitro. Examples of such heterocyclic aromatic groups include radicals derived from benzothiophene, benzofuran, indole, carbazole, chromene and xanthene. Especially preferred R<sup>2</sup> groups are carbazolyl groups of the formula

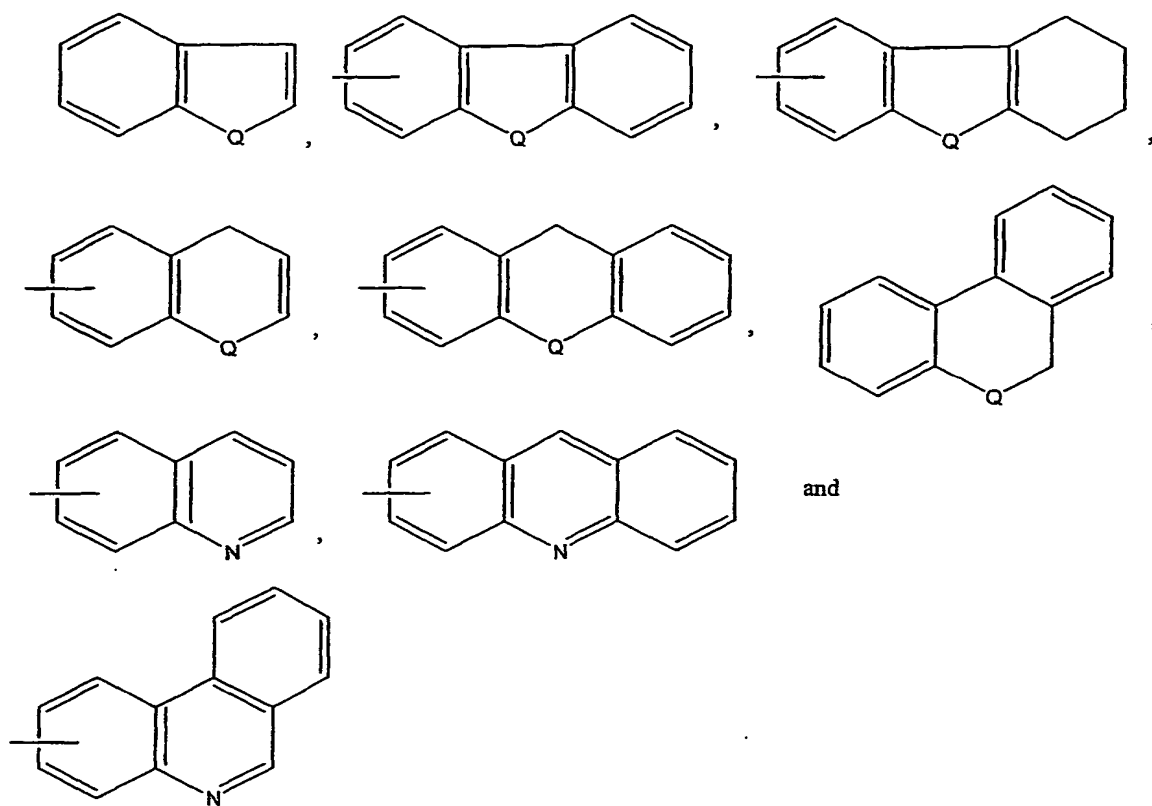


wherein R<sup>5</sup> is as defined above and R<sup>6</sup> is H, halo (i.e., F, Cl, Br, I), cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one halo group. Such a carbazolyl group attached to the tertiary amine in the compound of formula I not only increases the Tg of the compound but, because a carbazolyl group is an electron donor to the tertiary amine group to which it is attached, it also has the effect of increasing the electron density at the tertiary amine group. Thus, a compound of the formula I having a carbazolyl group

directly attached to a tertiary amine group has improved hole injection properties compared to the prior art compound NPB.

In the compound of the formula I above the group  $R^3$  is selected from alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, nitro, alkyl and cycloalkyl, and an aromatic heterocyclic group optionally substituted by at least one group selected from halo, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo group. For examples of preferred  $R^3$  groups reference may be made to the list of groups provided above for  $R^1$ . The identity of the group  $R^3$  may be the same as or different from the identity of the group  $R^1$ . According to a preferred embodiment of the invention the groups  $R^1$  and  $R^3$  are identical.

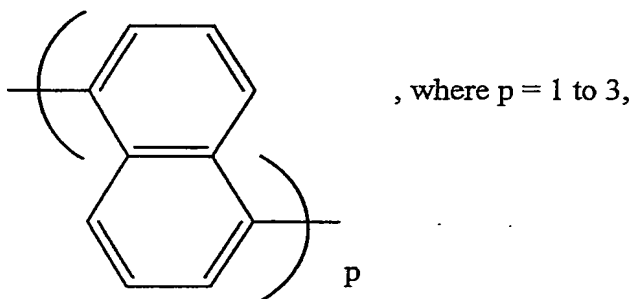
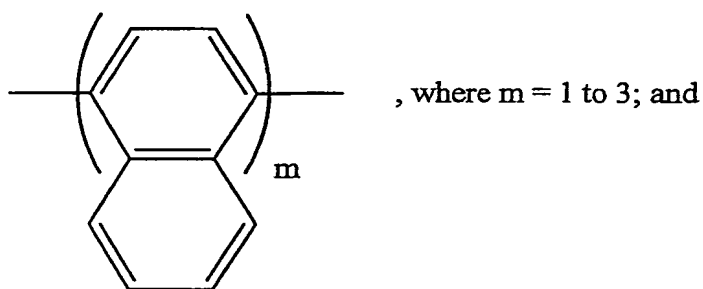
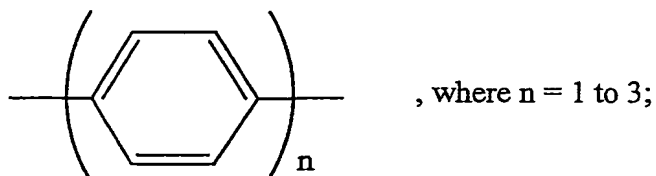
The group  $R^4$  in the formula I is selected from carbocyclic aryl groups optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro and alkyl and aromatic heterocyclic groups optionally substituted by at least one group selected from halo, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo group. In the case where  $R^4$  is a carbocyclic aryl group optionally substituted as described above it preferably will be a 6-15C aryl optionally substituted by at least one 1 to 6C alkyl, halo (i.e., F, Cl, Br, I), cyano, nitro or 5 or 6C cycloalkyl group. Examples of such aryl groups include phenyl, naphthyl, anthryl, phenanthryl and pyrenyl any of which may be substituted by a 1-6C alkyl group or an electron withdrawing group selected from F, -CN and  $-\text{NO}_2$ . According to a preferred embodiment the group  $R^4$  is a fused bicyclic or tricyclic aromatic heterocyclic group containing at least one ring heteroatom selected from N, O and S which heterocyclic group is optionally substituted by at least one group selected from halo (i.e. F, Cl, Br or I), cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl which may, itself, be substituted by at least one halo group. Preferably,  $R^4$  is an aromatic heterocyclic group, which is optionally substituted as described above, selected from



in which Q is as described above.

Examples of such groups include radicals derived from benzothiophene, benzofuran, indole, carbazole, acridine, quinoline, phenanthridine, chromene and xanthene. Preferably, the group  $R^4$  is identical to the group  $R^2$ . Especially preferred for  $R^4$  are carbazoyl groups as described above in connection with the discussion of  $R^2$  group. It is particularly preferred that the groups  $R^2$  and  $R^4$  are identical carbazoyl groups in view of the effects the carbazoyl groups have on the hole transporting properties of the compound, as mentioned above.

In the compound of the formula I the linking group Ar between the two tertiary amine groups is an aromatic group selected from



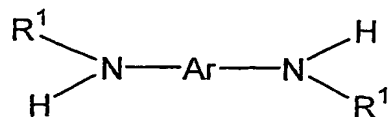
Preferably, Ar is the biphenyl group.

Examples of compounds of the invention include N,N'-bis(9-ethylcarbazol-3-yl)-N,N'-diphenylbenzidine which is a blue emitting compound, N,N'-bis(9-ethylcarbazol-3-yl)-N,N'-di(1-naphthyl)benzidine which is a cyan emitting compound and N,N'-bis(9-ethylcarbazol-3-yl)-N,N'-di(6-quinolyl)benzidine which is a green emitting compound.

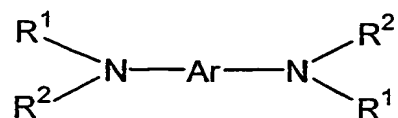
The compounds of the formula I in which  $R^1=R^3$  and  $R^2=R^4$  can be prepared by reacting the compound



, where Ar is as defined above with the compound  $R^1\text{-NH}_2$ , where  $R^1$  is as defined above, to give the disubstituted secondary amine

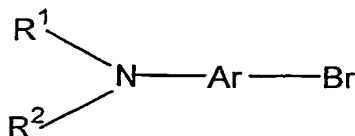


and then reacting this secondary amine with the compound  $\text{R}^2\text{-X}$ , where  $\text{R}^2$  is as defined above and X is halogen to give the compound



According to a preferred embodiment of the method of preparation two moles of  $\text{R}^1\text{NH}_2$  and one mole of  $\text{Br-Ar-Br}$  are refluxed in an anhydrous aromatic solvent for several hours in the presence of palladium acetate, tri-tert-butyl phosphine and sodium tert-butoxide. The product secondary amine is then refluxed for several hours with two equivalents of  $\text{R}^2\text{-X}$  also in an anhydrous aromatic solvent and also in the presence of palladium acetate, tri(t-butyl)phosphine and sodium tert-butoxide to give the desired tertiary amine. The aromatic solvent used in the coupling reaction between the aromatic halide and the amine may, for instance, be toluene or deuterated benzene, as is described by F.E. Goodson et al., J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 7527-7539, or o-xylene, as is described by M. Watanabe et al., Tetrahedron Letters 41 (2000) 481-483.

Asymmetrical triarylamines of the formula I above, wherein the group  $\text{R}^1 \neq \text{R}^3$  and/or  $\text{R}^2 \neq \text{R}^4$  may be prepared by reacting the compound  $\text{Br-Ar-I}$  with the secondary amine  $\text{R}^1 \text{R}^2 \text{NH}$  in the presence of a copper catalyst, such as  $\text{Cu Cl}$  to give the compound



and then reacting this compound, in the presence of palladium acetate catalyst, with  $R^3 R^4 NH$ , as described above.

The selective condensation reaction of an aryl iodide and an aryl amine using a copper catalyst is described by H.B. Goodbrand et al., J. Org. Chem. 1999, 64, 670-674.

The compounds of the formula I have hole transporting properties which make them potentially useful in organic light emitting devices. The compound can be used as either hole injecting or hole transporting layers in such devices, or as the emitting layer or as a component of the emitting layer in such devices.

In general, an organic electroluminescent device comprises an anode and a cathode separated from each other by an organic luminescent material. The organic luminescent material, in its simplest form, comprises a hole injecting and transporting zone adjacent to the anode and an electron injecting and transporting zone adjacent to the cathode. More usually, however, the organic luminescent material will comprise several layers or zones, each performing as is well known in the art a different function from its neighbouring zone. In this respect, reference is made to US-A-5,061,569. The compounds of the present invention have utility, in such devices, in a hole transporting zone and/or a hole injection zone as mentioned above.

### **EXAMPLE 1**

#### **Preparation of *N,N'*-bis(9-ethylcarbazol-3-yl)-*N,N'*-diphenylbenzidine** (Code 'TLB1')

A reaction mixture of 3-iodo-N-ethylcarbazole (3.8g, 11.9mmol), *N,N'*-diphenylbenzidine (2g, 5.9mmol), sodium *tert*butoxide (1.4g, 14.3mmol), palladium acetate (27mg, 0.1mmol), *tri**tert*butyl phosphine (72mg, 0.3mmol) in anhydrous toluene (60ml) was heated at reflux for 3 hours. The reaction mixture was cooled to ambient, and then hexane (100ml) was added and finally the mixture was stirred for 2 hours. The yellow precipitate was filtered off, washed with water (200ml) followed by hexane (100ml), and finally suction dried for 3 hours to give 4.3g (100%) of crude product. The product was purified by sublimation at 340°C and  $1 \times 10^{-7}$  mbar to give 2.8g (66%) as

bright yellow crystalline solid.  $^1\text{H}$  NMR (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 7.95 (2H, d, Ar), 7.40 (12H, m, Ar), 7.16 (8H, m, Ar), 4.37 (4H, broad q,  $\text{CH}_2$ ) 1.45 (6H, t,  $\text{CH}_3$ ), MS (FAB): 722 ( $\text{M}^+$ ). Found 86.5% C, 5.9% H, 7.8% N; Calc. 86.4% C, 5.9% H, 7.8% N for  $\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{N}_4$ . DSC:  $\text{Mp}$ =250-252°C;  $\text{Tg}$ =136°C. TGA: decomp>450°C.

## EXAMPLE 2

### Preparation of *N,N'*-bis(9-ethylcarbazol-3-yl)-*N,N'*-di(1-naphthyl)benzidine (Code TLB2')

A reaction mixture of 3-iodo-N-ethylcarbazole (3.7g, 11.4mmol), *N,N'*-di(1-naphthyl)benzidine (2.5g, 5.7mmol), sodium *tert*butoxide (1.2g, 12.5mmol), palladium acetate (25mg, 0.1mmol), tri*tert*butyl phosphine (70mg, 0.3mmol) in anhydrous toluene (60ml) was heated at reflux for 3 hours. The reaction mixture was cooled to ambient and then filtered, washed with toluene (50ml) and the filtrate was saturated with hexane (300ml) to crash out the product. The yellow precipitate was filtered off, washed with hexane (200ml) and finally suction dried for 3 hours to give 11.2g of crude product. The product was purified by sublimation at 360°C and  $1 \times 10^{-7}$  mbar to give 3.7g (79%) as bright yellow amorphous material.  $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 8.13 (2H, d, Ar), 7.92 (4H, d-d, Ar), 7.74 (2H, b-s, Ar), 7.47 (8H, q, Ar), 7.43 (2H, d, Ar), 7.37 (12H, m, Ar), 7.31 (2H, d, Ar), 7.14 (2H, t, Ar), 6.90 (2H, b-s, Ar), 4.36 (4H, broad q,  $\text{CH}_2$ ), 1.45 (6H, t,  $\text{CH}_3$ ), MS (FAB): 822 ( $\text{M}^+$ ). Found 87.5% C, 5.6% H, 6.9% N; Calc. 87.6% C, 5.6% H, 6.8% N for  $\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{N}_4$ .  $\text{Mp}$ : NA for amorphous;  $\text{Tg}$ =173°C. TGA: decomp>450°C.

## EXAMPLE 3

### Preparation of *N,N'*-Bis(9-ethylcarbazol-3-yl)-*N,N'*-di(6-quinolinyl)benzidine (Code TLG1')

A reaction mixture of 3-iodo-N-ethylcarbazole (2.0g, 6.4mmol), *N,N'*-di(6-quinolinyl)benzidine (1.4g, 3.2mmol), sodium *tert*butoxide (0.7g, 7.3 mmol), palladium acetate (14mg, 62  $\mu\text{mol}$ ), tri*tert*butyl phosphine (40mg, 0.2 mmol) in anhydrous toluene (50 ml) was heated at reflux for 19 hours. The reaction mixture was cooled to ambient temperature and then saturated with hexane (200 ml) to crash out the product. The yellow precipitate was filtered off,



washed with water (50 ml) followed by hexane (200 ml) and finally suction dried for 5 hours to give 2.3 g of crude product. The product was purified by sublimation at 430°C and  $1 \times 10^{-7}$  mbar to give 1.6g (61%) as bright yellow amorphous material.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 8.70 (2H, d-d, Ar), 7.94 (6H, d-d, Ar), 7.83 (2H, d, Ar), 7.60 (2H, d-d, Ar), 7.49 (4H, d, Ar), 7.45 (2H, d, Ar), 7.40 (4H, d, Ar), 7.31 (10H, m, Ar), 7.17 (2H, t, Ar), 4.37 (4H, q,  $\text{CH}_2$ ), 1.46 (6H, t,  $\text{CH}_3$ ), MS (EI): 825 ( $\text{M}^+$ ). Found 84.3% C, 5.4% H, 10.2% N; Calc. 84.4% C, 5.4% H, 10.2% N for  $\text{C}_{58}\text{H}_{44}\text{N}_6$ . Mp: NA for amorphous. Tg = 173°C, TGA: decomp > 400°C.

## **EXPERIMENTAL**

### **Device Fabrication and Testing – general procedure**

Indium tin oxide (ITO) coated glass substrates, which can be purchased from several suppliers, for example Applied Films, USA or Merck Display Technology, Taiwan, are cleaned and patterned using a standard detergent and standard photolithography processes. The substrates used in the following examples measured 4" x 4" and 0.7mm thick, the ITO was 120nm thick, and the ITO is patterned to produce 4 devices on each substrate each with an active light emitting area of 7.4 cm<sup>2</sup>. After the final stage of the photolithography process, i.e., the removal of the photoresist, the substrates are cleaned in a detergent (3 vol.% Decon 90), thoroughly rinsed in deionised water, dried and baked at 105°C until required. Immediately prior to the formation of the device the treated substrate is oxidised in an oxygen plasma etcher. By way of example an Emitech K1050X plasma etcher operated at 100 Watts for two minutes is adequate. The substrate and shadow mask is then immediately transferred to a vacuum deposition system where the pressure is reduced to below  $10^{-6}$  mbar. The organic layers are evaporated at rates between 0.5-1.5Å/s. Then the mask is changed to form a cathode with a connection pad and no direct shorting routes. The cathode is deposited by evaporating 1.5nm of LiF at a rate of 0.2Å/s followed by 150nm of aluminium evaporated at a rate of 2Å/s.

Some devices were encapsulated at this stage using an epoxy gasket around the edge of the emissive area and a metal lid. This procedure was carried out in dry nitrogen atmosphere. The epoxy was a UV curing epoxy from Nagase, Japan.

Current/Voltage, Brightness/Voltage measurements were performed using a Keithley 2400 Source measure unit and a calibrated photodiode through a Keithley multimeter programmed from an IBM compatible PC. The EL emission spectrum was measured using an Oriel ccd camera.

#### Temperature dependence of PL emission from devices

The photoluminescence (PL) measurements were carried out using a CCD spectrograph for light detection while excitation was provided by a UV lamp at 365nm. The devices were prepared using the standard method described above. The structures of the devices were as follows:

Device 1: ITO/NPD/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al

Device 2: ITL/TLB1/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al

ITO - indium tin oxide

NPD - N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine

TLB1 - N,N'-bis(9-ethylcarbazol-3-yl)-N,N'-diphenylbenzidine

Alq<sub>3</sub> - tris(8-quinolinato)aluminium

The devices were excited and the emitted light measured through the glass substrate. The device was positioned in such a way to avoid direct reflection of the UV light onto the detector. The device was placed on top of a hot plate that was used to vary the temperature of the device. A schematic diagram of the experimental set-up is shown in Figure 1.

Figure 2 shows the PL spectra of device 1 measured at different temperatures. The first three spectra, measured at 21°, 40° and 59°C, appear to be identical with emission emanating from both NPD (peak emission) and Alq<sub>3</sub> (shoulder emission at low energy). This is expected as the UV radiation excites the first layer (NPD), while a proportion of it is not absorbed but transmitted to Alq<sub>3</sub> which in turns absorbs a fraction of the light and emits. The metal cathode will reflect any remaining UV light and further absorption

and emission can occur as the reflected UV light travels back through the device. The PL spectrum measured at 106°C shows a different emission profile to the PL spectra measured at lower temperatures. The spectrum at 106°C consists of only Alq<sub>3</sub> emission; the NPD emission has completely disappeared.

The same behaviour was observed when the PL of device 2 was studied as a function of temperature (see Figure 3). At room temperature the emission profile consists of emission from TLB1 (peak emission at approximately 460 nm) and a shoulder at lower energy due to Alq<sub>3</sub> emission. The PL spectrum was then measured at 69°, 96°, 118°C and showed no temperature dependence up to 118°C. However at 136°C the emission spectrum shows only contribution from Alq<sub>3</sub>.

The emission of device 1 (device 2), as previously explained, is expected to show contribution of both hole transporting layer, HTL, and Alq<sub>3</sub>. This is true up to certain temperatures where both materials are thermally stable. In device 1 (device 2) the organic material of the lowest T<sub>g</sub> is NPD (TLB1). Hence the thermal instability of the device is expected to be in the range of the T<sub>g</sub> of the HTL. This is reflected in the emission spectra of both device 1 and device 2 as major change in their profiles occur in the range 59-106°C and 118-136°C respectively. Note that the T<sub>g</sub> of NPD and TLB1 are 96°C and 136°C, respectively. It is believed that at temperatures around the T<sub>g</sub> of the HTL, the HTL material starts diffusing into the Alq<sub>3</sub> layer forming a blend where molecules of the HTL can be very close to those of Alq<sub>3</sub>. When the device is excited using UV light, both molecules absorb light. However because of the small distance between the different molecules an efficient energy transfer from NPD's excited states to the lower lying energy states of Alq<sub>3</sub> occurs giving emission only from Alq<sub>3</sub>.

#### **TLB1, TLB2 and TLG1 device results**

Devices were made using the compounds TLB1, TLB2 and TLG1 and were tested in order to evaluate the emission characteristics and also the hole-injection and hole-transporting properties of the materials.

Emission characteristics TLB1:

Device structure: ITO/CuPc/TLB1/BCP/Alq/LiF/Al, where TLB1 gives blue emission, where CuPc (phthalocyanine) acts as a hole-injection layer and where BCP acts as a hole-blocking layer so that hole and electron recombination occurs principally on the TLB1 layer. The thicknesses of the layers are as follows:

- CuPc: 130 Å;
- TLB1: 300 Å;
- BCP: 150 Å;
- Alq: 200 Å;
- LiF: 15 Å
- Al: 1500 Å

The CIE co-ordinates from this TLB1 device are approximately (0.15, 0.14) and the peak in the emission spectrum is at approximately 442 nm. However, the spectrum shows a 'shoulder' of significant emission at wavelengths higher than the peak, which results in emission over a wavelength range. This feature is due to exciplex formation with the neighbouring BCP layer. TLB2 has bulkier substituents and therefore shows reduced exciplex formation; results for TLB2 emission devices are given below.

Emission characteristics TLB2:

Device structure ITO/TLB2/BCP/Alq/LiF/Al, where TLB2 gives sky-blue emission (BCP acts as a hole-blocking layer). The thicknesses of the layers are as follows:

- TLB2: 500 Å;
- BCP: 150 Å;
- Alq: 200 Å;
- LiF: 15 Å;
- Al: 1800 Å

The CIE co-ordinates from this TLB2 device are approximately (0.16, 0.29) and the peak in the emission spectrum is at approximately 486 nm.

However, a device with a hole-injection layer between the ITO and TLB2 layers was found to be more efficient. An example of such a device structure is ITO/CuPc/TLB2/BCP/Alq/LiF/Al, where the thicknesses of the layers are as follows:

- CuPc: 200 Å;
- TLB2: 200 Å;
- BCP: 150 Å;
- Alq: 200 Å;
- LiF: 15 Å;
- Al: 1600 Å

The CIE co-ordinates from this TLB2 device with a hole-injection layer are approximately (0.15, 0.30) and the peak in the emission spectrum is at approximately 488 nm. The normalised EL spectrum from the TLB2 emission device with a CuPc hole-injection layer is shown in Figure 4. The current density of this device as a function of the supply voltage is shown in Figure 5. The luminance of the device as a function of the supply voltage is shown in Figure 6.

#### Emission characteristics TLG1:

Device structure: ITO/TLG1/BCP/Alq/LiF/Al, where TLG1 gives green emission (BCP acting again as a hole-blocking layer). The thicknesses of the layers are as follows:

- TLG1: 340 Å;
- BCP: 150 Å;
- Alq: 200 Å;
- LiF: 15 Å;
- Al: 1500 Å

The CIE co-ordinates from this TLG1 device are approximately (0.25, 0.53) and the peak in the emission spectrum is at approximately 509 nm. The normalised EL spectrum from the TLG1 emission device is shown in Figure 7.

Hole-injection properties of TLB2:

Device structure: ITO/TLB2/NPB/Alq/LiF/Al, where TLB2 acts as a hole-injection layer. The thicknesses of the layers are as follows:

- TLB2: 400 Å;
- BCP: 70 Å
- Alq: 500 Å
- LiF: 15 Å
- Al: 1500 Å

The CIE co-ordinates from this TLB2 device in which the emission is principally due to the Alq layer are approximately (0.32, 0.56) and the peak in the emission spectrum is at approximately 522 nm. The normalised EL spectrum from the TLB2 hole-injection device is shown in Figure 8.

Figures 9 and 10, respectively, show the current density and luminance of this device as functions of the supply voltage. This device is more efficient than the non-optimized TLB2 emission device described above.

Hole-transporting properties of TLB2:

Device structure: ITO/TLB2/Alq/LiF/Al, where TLB2 acts as a hole-transporting layer. The thicknesses of the layers are as follows:

- TLB2: 500 Å
- Alq: 500 Å
- LiF: 15 Å;
- Al: 1500 Å

The CIE co-ordinates from this TLB2 device in which the emission is principally due to the Alq layer are approximately (0.33, 0.55) and the peak in the emission spectrum is at approximately 525 nm, i.e. both similar to the TLB2 hole-injection device described above, as is the EL spectrum which is shown in Figure 11.

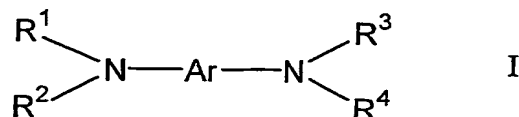
Comparison between TLB1 and MTDATA:

Figure 12 shows a comparison between the hole-injection properties of TLB1 and MTDATA. Two devices of each structure are shown, i.e. two ITO/TLB1/NBP/Alq/LiF/Al and two ITO/MTDATA/NBP/Alq/LiF/Al.

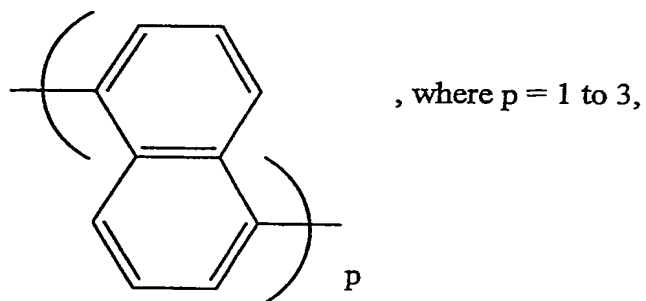
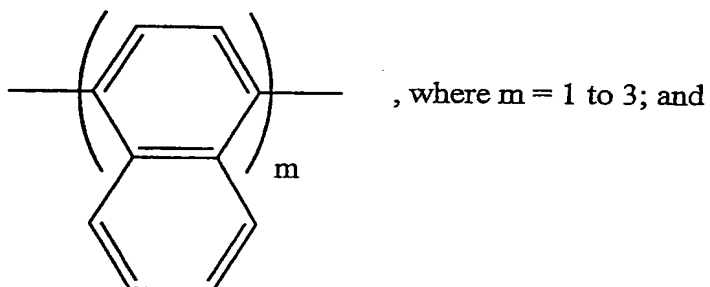
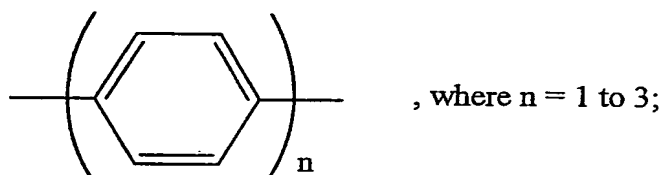
MTDATA (4, 4', 4''-tris[3-methylphenyl(phenyl)amino]triphenylamine) is a compound that is commonly used as a good hole injection layer, placed between the ITO and NPB. However, MTDATA has a very low T<sub>g</sub> of about 65°C and, thus, is not suitable for commercial products. From the comparison shown in Figure 12 it can be seen that TLB1 (which has the benefit of a significantly higher T<sub>g</sub>) is as effective as MTDATA at aiding hole injection.

**CLAIMS**

1. A compound having the formula I



wherein Ar is an aromatic group selected from:

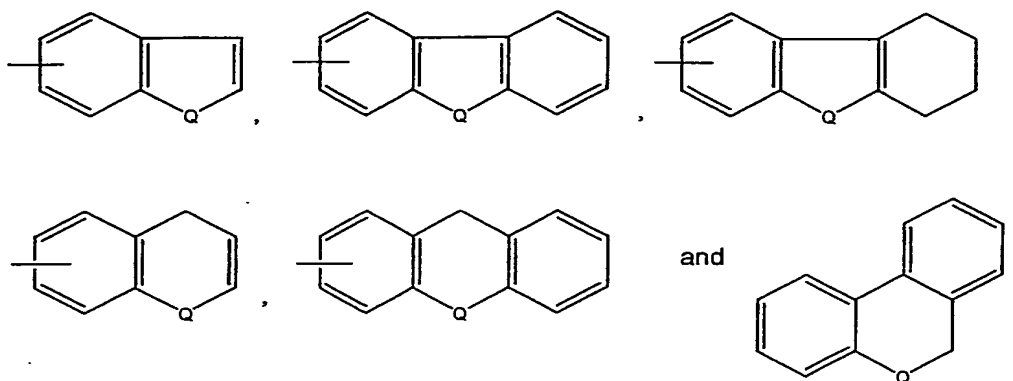


$R^1$  is a group selected from alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, carbocyclic aryl optionally substituted by at least one



group selected from halo, alkyl, cyano, nitro and cycloalkyl and an aromatic heterocyclic group optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo group;

$R^2$  is a fused bicyclic or tricyclic aromatic heterocyclic group selected from

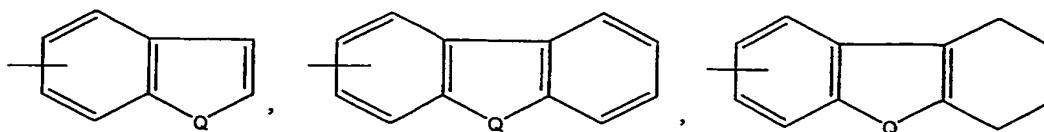


which heterocyclic group may, optionally, be substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo and wherein Q is O, S or N- $R^5$  where  $R^5$  is H, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano or nitro.

$R^3$  is a group selected from alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano, nitro and cycloalkyl, and an aromatic heterocyclic group optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo; and

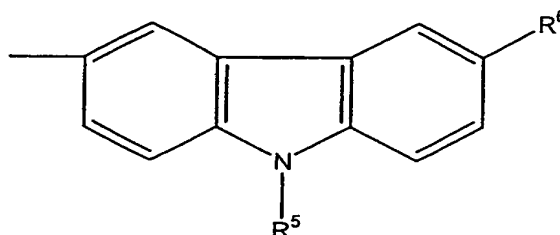
$R^4$  is a group selected from carbocyclic aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro and alkyl, and aromatic heterocyclic optionally substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, aryl optionally substituted by at least one halo, and cycloalkyl.

2. A compound according to claim 1, wherein  $R^2$  in formula I is an aromatic heterocyclic group selected from



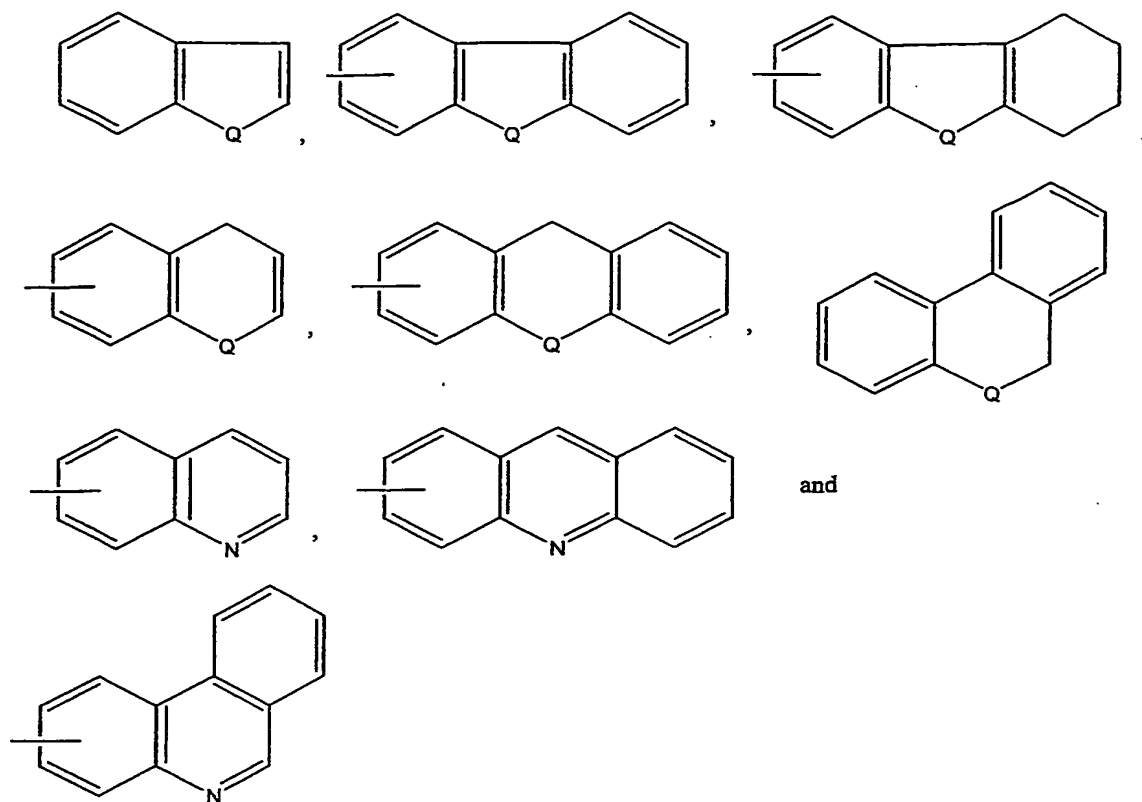
which heterocyclic group may, optionally be substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl and aryl optionally substituted by at least one halo and wherein Q is O, S or N- $R^5$  where  $R^5$  is H, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one group selected from halo, alkyl, cyano or nitro.

3. A compound according to claim 2, wherein  $R^2$  is in the group



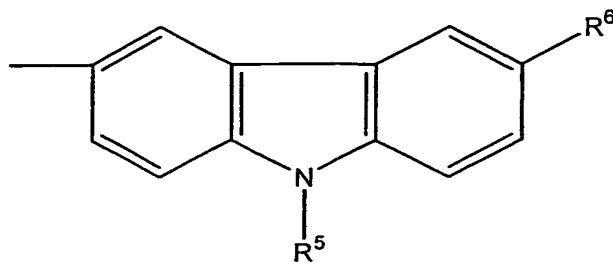
wherein  $R^5$  is as defined in claim 2 and  $R^6$  is H, halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one halo.

4. A compound according to any one of claims 1 to 3, wherein the groups  $R^1$  and  $R^3$  in the formula I are each, independently, selected from phenyl, naphthyl and quinolyl.
5. A compound according to any one of claims 1 to 4, wherein  $R^4$  in formula I is phenyl, naphthyl or an aromatic heterocyclic group selected from



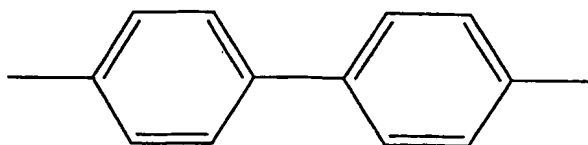
which heterocyclic group may, optionally, be substituted by at least one group selected from halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one halo and wherein Q is O, S or N- $R^5$  where  $R^5$  is H, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one halo.

6. A compound according to claim 5 wherein  $R^4$  is the group

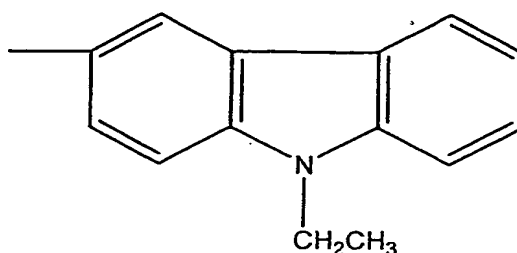


wherein  $R^5$  is as defined in claim 5 and  $R^6$  is H, halo, cyano, nitro, alkyl, cycloalkyl or aryl optionally substituted by at least one halo.

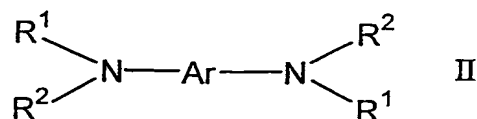
7. A compound according to claim 1, wherein, in formula I, Ar is the group



and  $R^2$  and  $R^4$  are both a group of the formula



8. A compound according to claim 7, wherein, in the formula I,  $R^1$  and  $R^3$  are both phenyl.
9. A compound according to claim 7, wherein, in formula I,  $R^1$  and  $R^3$  are both 1-naphthyl.
10. A compound according to claim 7, wherein, in formula I,  $R^1$  and  $R^3$  are both 6-quinolyl.
11. A process for producing a compound of the formula II



wherein  $R^1$ ,  $R^2$  and Ar are as defined in claim 1 which comprises the reacting a compound of the formula III



III

with a compound of formula  $\text{R}^1\text{-NH}_2$  to give a compound of the formula IV



IV

and then reacting the compound of the formula IV with a compound  $\text{R}^2\text{-X}$ , where X is halogen.

12. An electroluminescent device comprising a compound according to any one of claims 1 to 9.
13. Use of a compound according to any one of claims 1 to 10 as a hole transporting material in an electroluminescent device.
14. Use of a compound according to any one of claims 1 to 10 as a hole injecting material in an electroluminescent device.

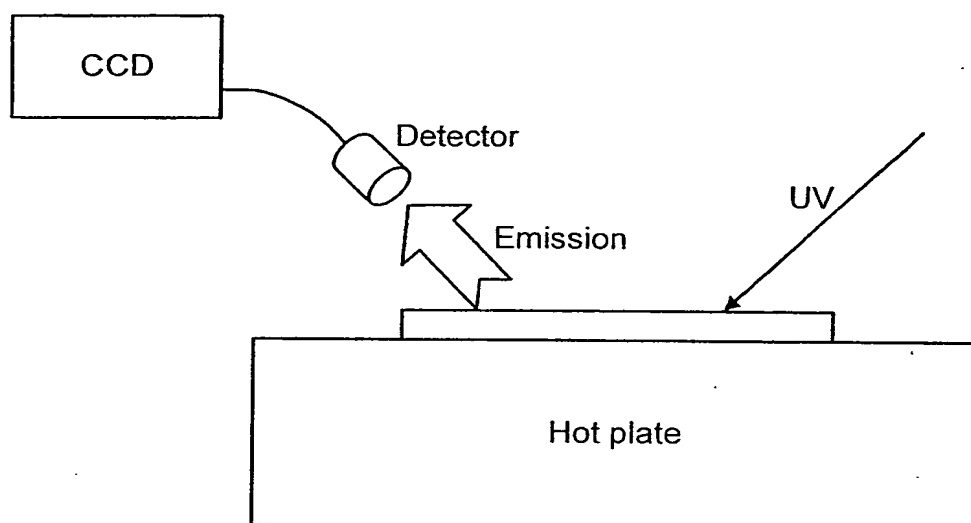


FIG. 1

2 / 7

OBG506\_D  
NPD|Alq  
PL $\lambda_{ex}$ :360nm

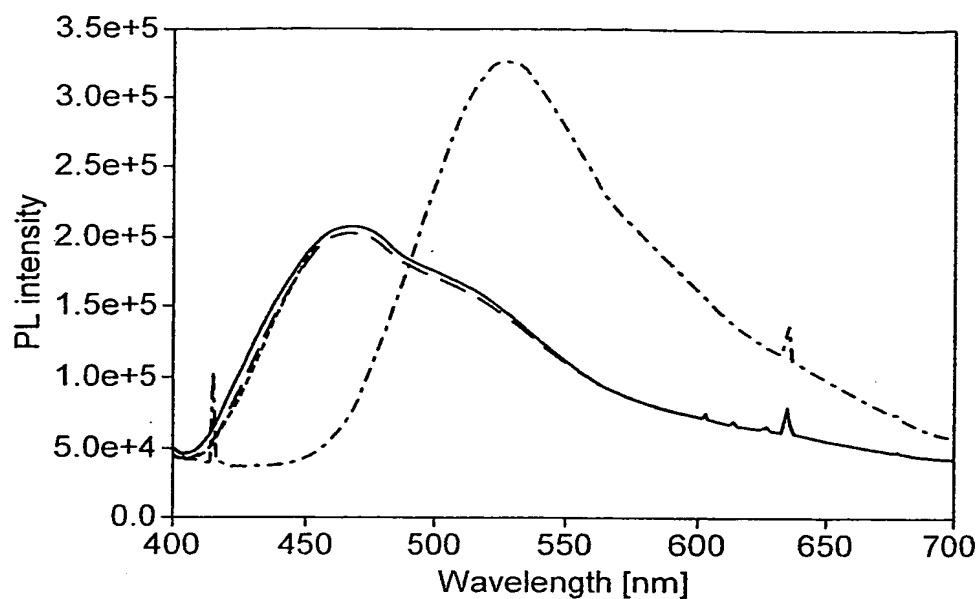
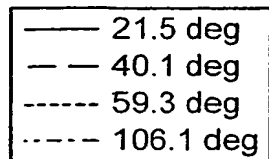


FIG. 2

OBG503\_D  
TLB1|Alq  
PL $\lambda_{ex}$ :360nm

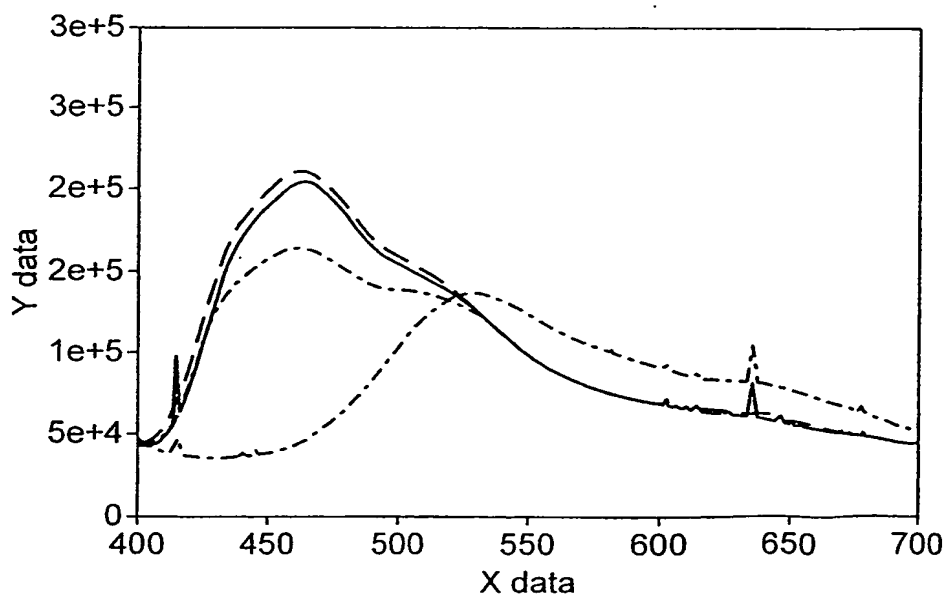
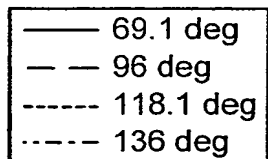


FIG. 3

3 / 7

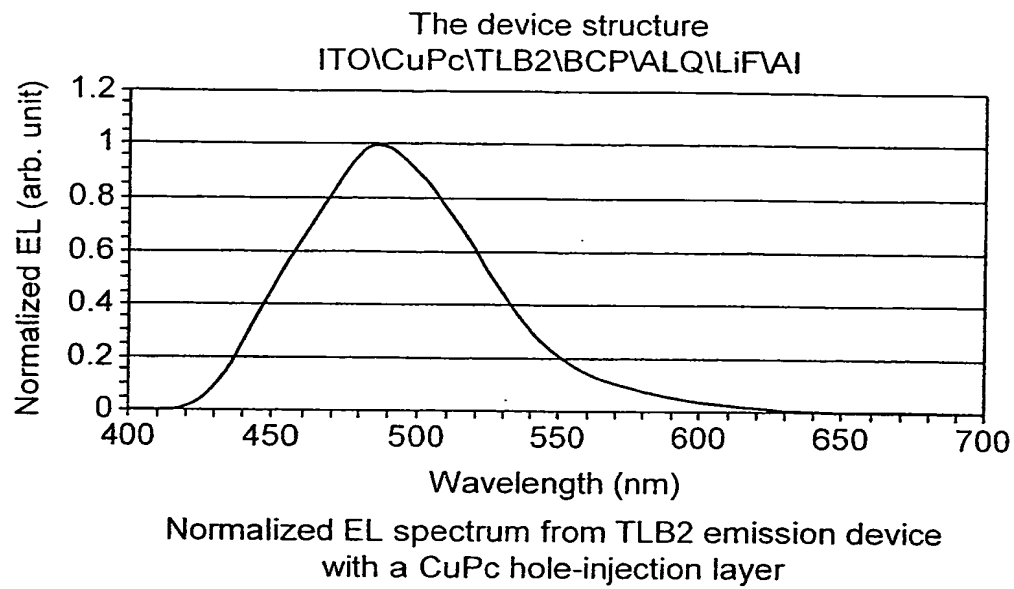


FIG. 4

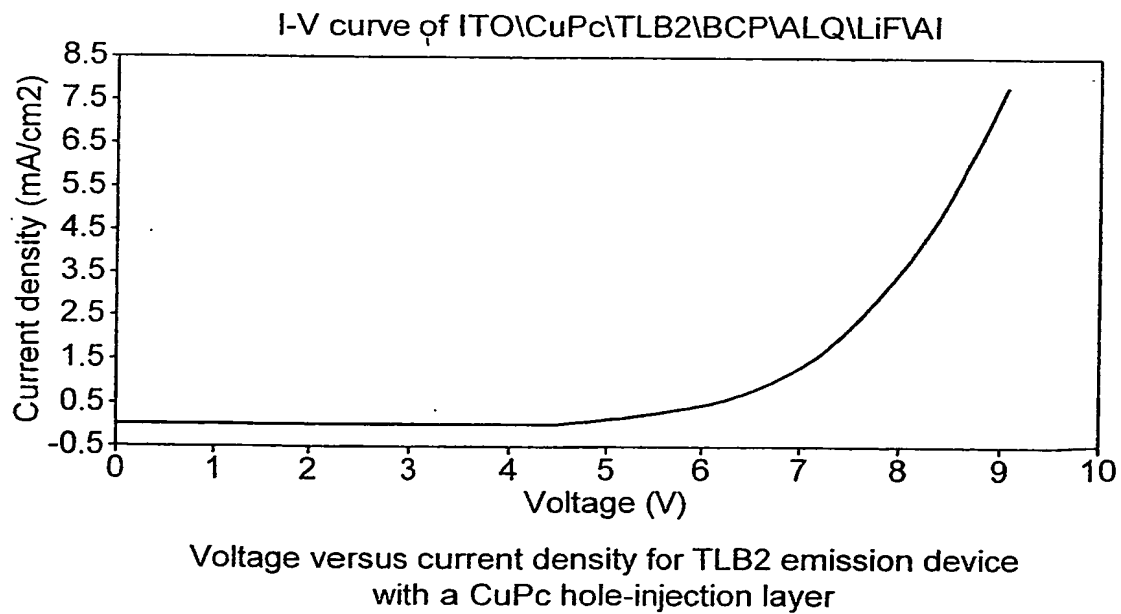


FIG. 5



4 / 7

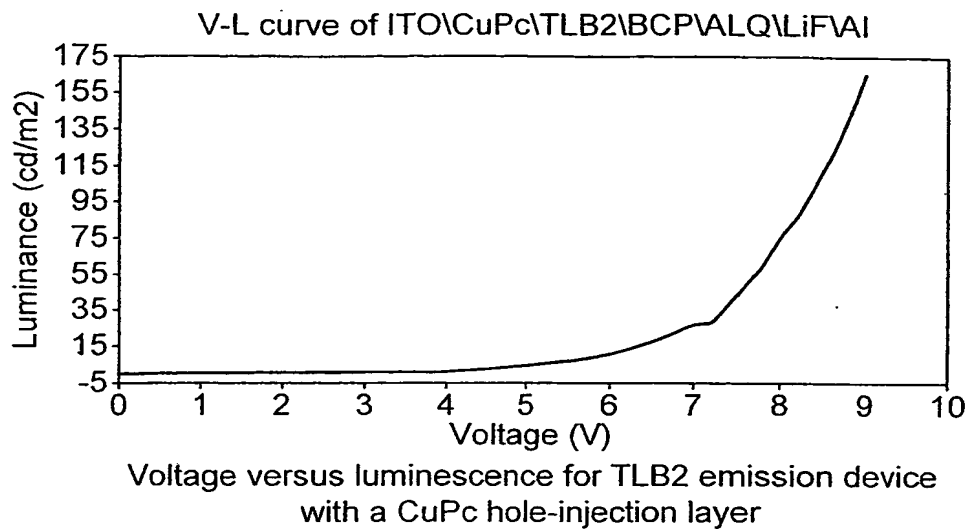


FIG. 6

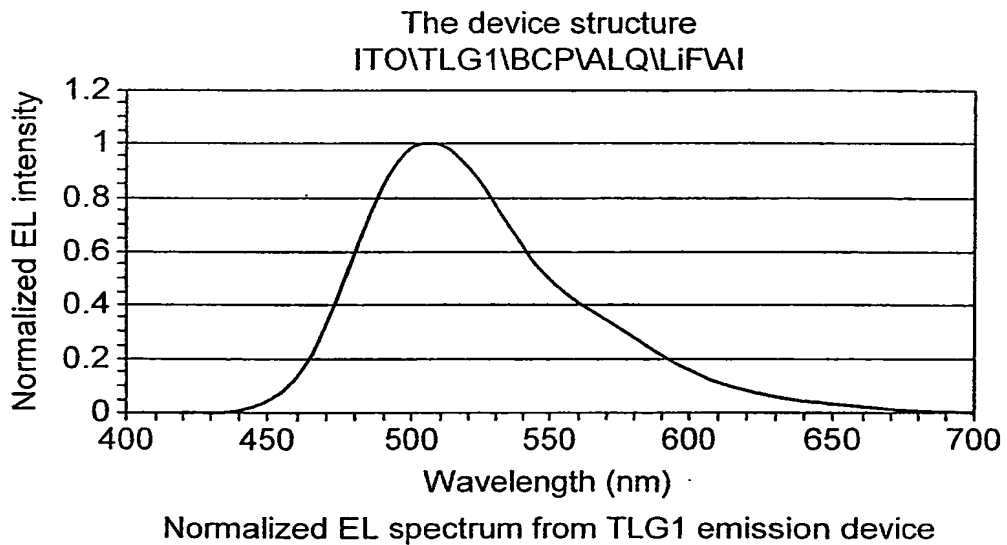


FIG. 7

5 / 7

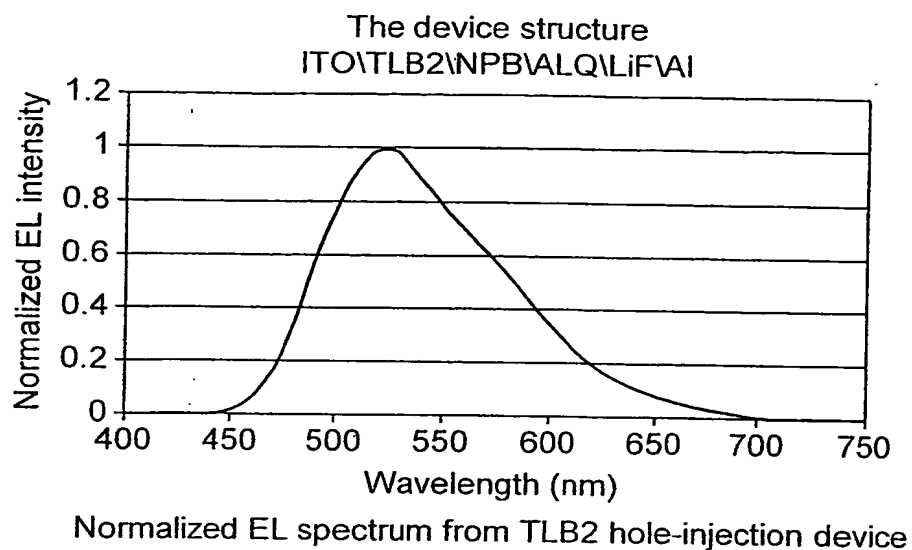


FIG. 8

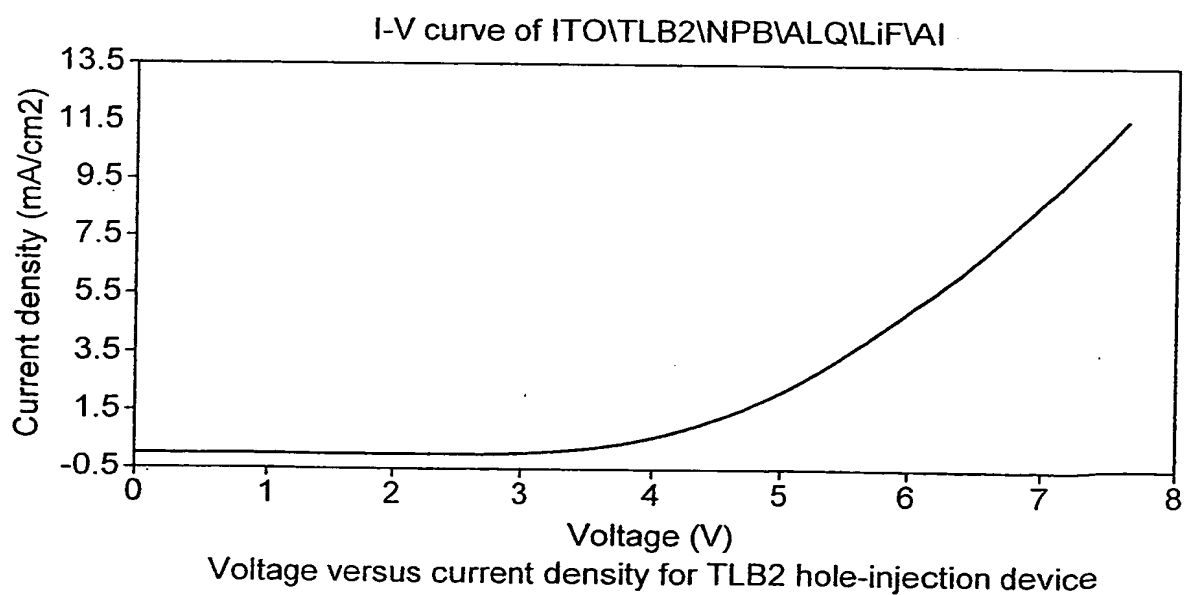


FIG. 9

6 / 7

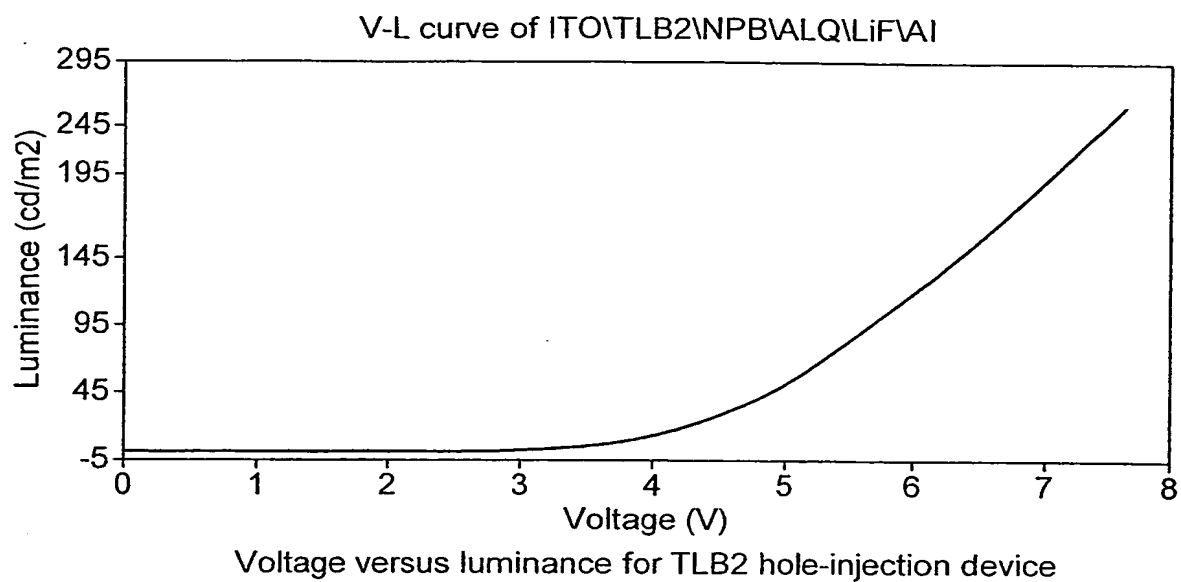
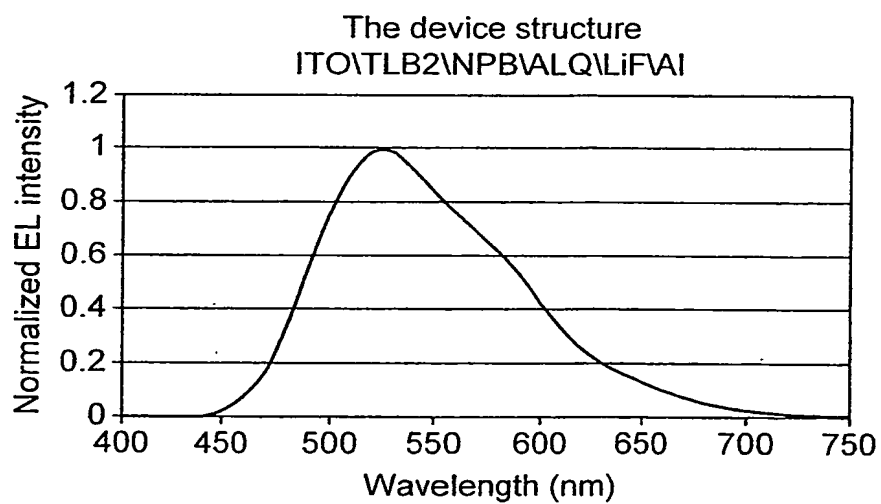


FIG. 10



Normalized EL spectrum from TLB2 hole-injection device

FIG. 11

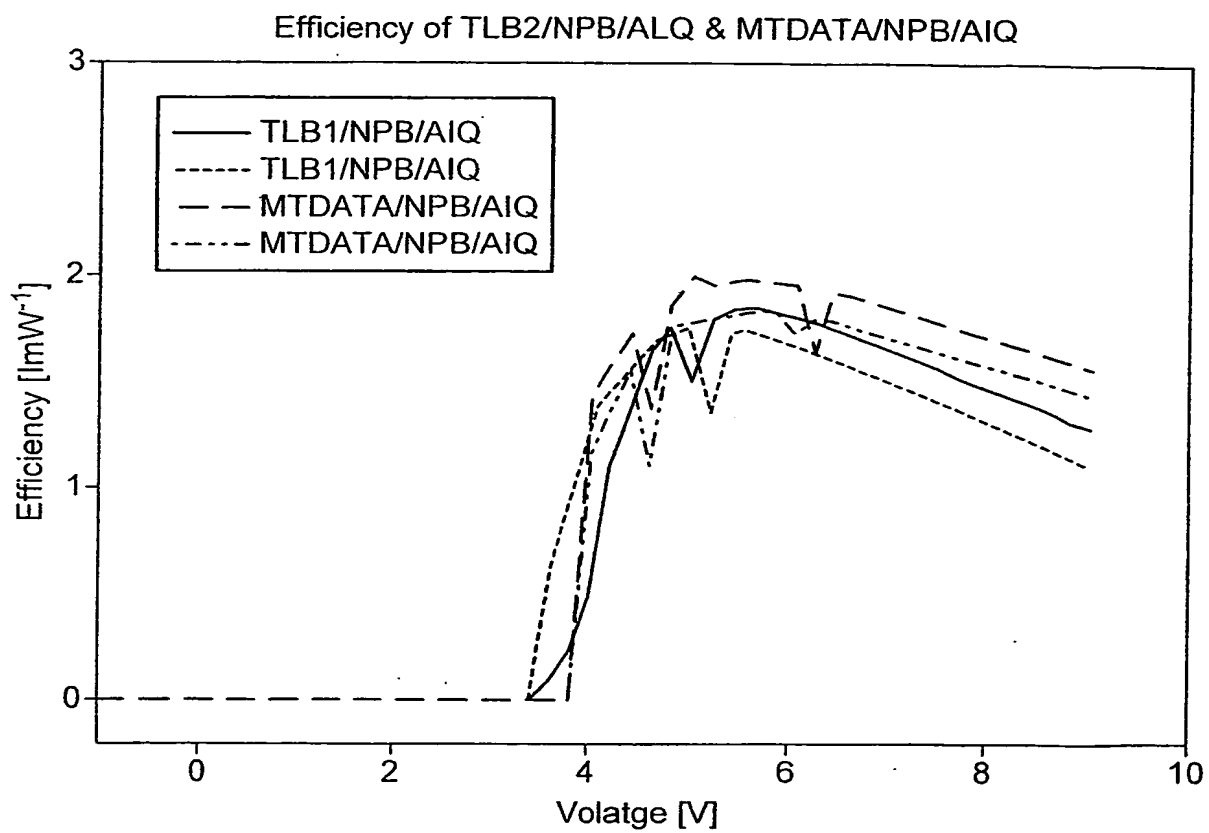


FIG. 12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/GB 02/03115

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K11/06 C07D209/88 C07D401/14 H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D C09K H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 115 (P-1181), 19 March 1991 (1991-03-19) & JP 03 004232 A (CANON INC), 10 January 1991 (1991-01-10) abstract page 430; example 9 ---	1-14
X	EP 0 879 868 A (CANON KK) 25 November 1998 (1998-11-25) page 4, line 24 -page 5, line 16; examples 1,2,8,12 --- -/--	1-14



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 2002

Date of mailing of the international search report

20/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Usuelli, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/GB 02/03115

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 02, 26 February 1999 (1999-02-26) & JP 10 310574 A (MINOLTA CO LTD), 24 November 1998 (1998-11-24) abstract	1-14
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 February 2000 (2000-02-29) & JP 11 329737 A (TAIHO IND CO LTD; NAKAYA TADAO), 30 November 1999 (1999-11-30) abstract	1-14
A	----- EP 1 029 909 A (IDEMITSU KOSAN CO) 23 August 2000 (2000-08-23) page 2, line 35 -page 4, line 29	1-14
A	----- SHIROTA Y ET AL: "THERMALLY STABLE ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES USING NEW FAMILIES OF HOLE-TRANSPORTING AMORPHOUS MOLECULAR MATERIALS" SYNTHETIC METALS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 111/112, 1 June 2000 (2000-06-01), pages 387-391, XP001023486 ISSN: 0379-6779 page 389, compound TPD -----	1-14

BEST AVAILABLE COPY

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/GB 02/03115

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 03004232	A	10-01-1991	NONE	
EP 0879868	A	25-11-1998	DE 69804529 D1 EP 0879868 A2 JP 11035532 A	08-05-2002 25-11-1998 09-02-1999
JP 10310574	A	24-11-1998	NONE	
JP 11329737	A	30-11-1999	NONE	
EP 1029909	A	23-08-2000	EP 1029909 A1 CN 1277626 T WO 0014174 A1 JP 2000309566 A	23-08-2000 20-12-2000 16-03-2000 07-11-2000

BEST AVAILABLE COPY

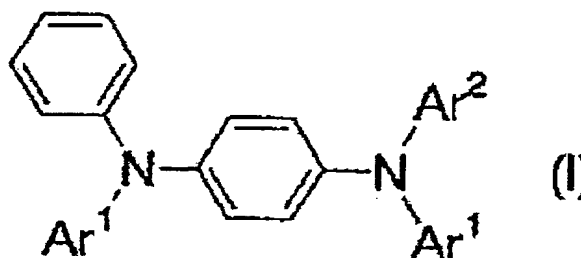
**ASYMMETRIC 1,4-PHENYLENEDIAMINE DERIVATIVE, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME**

Patent number: JP2004026732  
Publication date: 2004-01-29  
Inventor: IIDA KOUICHIRO; SATO YOSHIHARU  
Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP  
Classification:  
- international: C07C211/55; C07C211/61; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; C07C211/00; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): C07C211/55; C07C211/61; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22  
- european:  
Application number: JP20020186373 20020626  
Priority number(s): JP20020186373 20020626

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP2004026732**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a highly heat-resistant new compound having high noncrystallinity and high positive hole transport ability, and to provide an organic electroluminescent device using the compound, drivable at low voltages, having high drive stability/heat resistance, and showing stable luminescent properties.  
**SOLUTION:** An asymmetric 1,4-phenylenediamine derivative as the new compound is represented by formula(I) [ wherein, Ar<sup>1</sup> and Ar<sup>2</sup> are each a (substituted) aromatic hydrocarbon group or aromatic heterocyclic group, totaling  $\geq 10$  in the number of carbon atoms, wherein the substituent(s) are one or more groups selected from alkyl, alkenyl, alkynyl, aralkyl, acyl, alkoxy, carbonyl, alkoxy, aryloxy, amino, aromatic hydrocarbon group and aromatic heterocyclic group, and these groups may further be substituted ].  
COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-26732

(P2004-26732A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C07C 211/55

C07C 211/61

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

F I

C07C 211/55

C07C 211/61

C09K 11/06 690

H05B 33/14 A

H05B 33/22 D

テーマコード (参考)

3K007

4H006

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 23 頁)

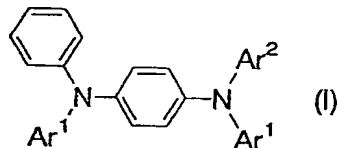
(21) 出願番号 特願2002-186373 (P2002-186373)  
(22) 出願日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)(71) 出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都港区芝五丁目3番8号  
(74) 代理人 100103997  
弁理士 長谷川 暁司  
(72) 発明者 飯田 宏一朗  
神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番  
地 三菱化学株式会社内  
(72) 発明者 佐藤 佳晴  
神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番  
地 三菱化学株式会社内  
Fターム(参考) 3K007 AB06 AB14 DB03  
4H006 AA01 AB92

(54) 【発明の名称】 非対称 1, 4-フェニレンジアミン誘導体、及びこれを用いた有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 非晶質性および正孔輸送能が高く耐熱性に優れた新規化合物と、該化合物を用いた、低電圧駆動が可能で駆動安定性・耐熱性に優れ、安定した発光特性を示す有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表される非対称 1, 4-フェニレンジアミン誘導体。



(一般式 (I) 中、Ar¹ および Ar² は各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、これらはいずれも合計炭素数が 10 以上である。

該芳香族炭化水素基および芳香族複素環基が有しうる置換基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素基および芳香族複素環基から選ばれた 1 以上の基であり、これらはいずれも、更に置換されていてもよい。)

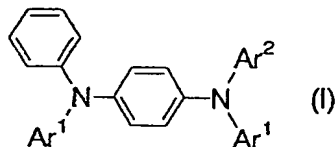
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

下記一般式 (I) で表される非対称 1, 4-フェニレンジアミン誘導体。

## 【化1】



10

(一般式 (I) 中、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  は各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、これらはいずれも合計炭素数が 10 以上である。

該芳香族炭化水素基および芳香族複素環基が有しうる置換基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素基および芳香族複素環基から選ばれた 1 以上の基であり、これらはいずれも、更に置換されていてもよい。)

## 【請求項2】

一般式 (I) において、 $Ar^1$  と  $Ar^2$  が異なる基である請求項 1 記載のフェニレンジアミン誘導体。 20

## 【請求項3】

一般式 (I) において、 $Ar^1$  と  $Ar^2$  が同一の基である請求項 1 記載のフェニレンジアミン誘導体。

## 【請求項4】

陽極、発光層および陰極を順次積層してなる有機電界発光素子において、陽極と陰極との間に、請求項 1 ないし 3 のいずれか一項に記載のフェニレンジアミン誘導体を含む層を有することを特徴とする、有機電界発光素子。

## 【請求項5】

フェニレンジアミン誘導体を含む層を、陽極と発光層との間に有する、請求項 4 記載の有機電界発光素子。 30

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、非対称 1, 4-フェニレンジアミン誘導体、及びこれを用いた有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスとしての有機電界発光素子に設けられる、正孔輸送層の形成材料として好適な非対称 1, 4-フェニレンジアミン誘導体、及び非対称 1, 4-フェニレンジアミン誘導体を含む層を形成した有機電界発光素子に関するものである。

## 【0002】

40

## 【従来の技術】

従来、薄膜型の電界発光 (EL) 素子としては、無機材料の II-VI 族化合物半導体である ZnS、CaS、SrS 等に、発光中心である Mn や希土類元素 (Eu、Ce、Tb、Sm 等) をドーピングしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製した EL 素子は、

- 1) 交流駆動が必要 (50 ~ 1000 Hz)、
  - 2) 駆動電圧が高い (~ 200 V)、
  - 3) フルカラー化が困難、
  - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

50

## 【 0 0 0 3 】

しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発 (Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年) により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に達しつつある。

## 【 0 0 0 4 】

上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ (p-フェニレンビニレン)、ポリ [2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ (3-アルキルチオフェン) 等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子の開発も行われている。

## 【 0 0 0 5 】

有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイやバックライト等の光源に応用するためには、素子の信頼性を十分に確保する必要がある。しかしながら、従来の有機電界発光素子では耐熱性が不十分であり、素子の環境温度やプロセス温度の上昇により電流-電圧特性が高電圧側にシフトしたり、素子駆動時の局所的なジュール発熱により寿命が低下したり、非発光部分 (ダークスポット) の発生及び増加等の劣化が避けられなかった。

20

## 【 0 0 0 6 】

これらの劣化の主要原因は、有機層の薄膜形状の劣化である。この薄膜形状の劣化は素子駆動時の発熱等による温度上昇で、有機非晶質薄膜の結晶化 (又は凝集) 等に起因すると考えられている。この耐熱性の低さは電荷輸送における高いエネルギー障壁、材料の対称性に由来する高い結晶性、および、低いガラス転移温度 (以下T<sub>g</sub>と略す) に由来すると考えられる。

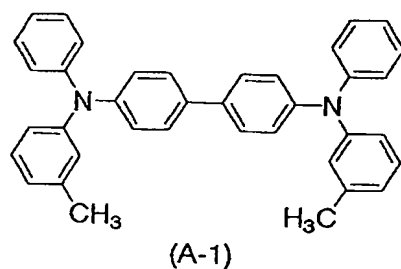
## 【 0 0 0 7 】

これまでに有機電界発光素子の正孔輸送材料としてよく用いられている代表的な芳香族アミン化合物には融点が低く対称性が高いものが多い。以下にその例を示す。

## 【 0 0 0 8 】

30

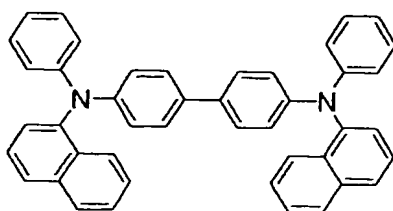
## 【 化 2 】



## 【 0 0 0 9 】

40

## 【 化 3 】



(A-2)

## 【0010】

上記N, N'-ジフェニル-N, N'-3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(A-1、通常TPDと呼ばれる)のT<sub>g</sub>は60℃でありC<sub>2</sub>対称軸を有する。また、TPDと同様にC<sub>2</sub>対称な1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン骨格をもつ4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)'N-フェニルアミノ]ビフェニル(A-2)のT<sub>g</sub>は96℃(電子情報通信学会技術研究報告、OME95-54、1995年)である。

10

## 【0011】

これらの芳香族アミン化合物から形成される有機非晶質薄膜では、化合物の対称性および低いガラス転移温度のために、温度上昇により結晶化したり、正孔輸送層と発光層の2層型素子構造においては相互拡散現象を起こしたりする。さらに、これらの芳香族アミン化合物は正孔輸送能が不十分なために、該化合物を正孔輸送材料として用いた有機電界発光素子は、駆動させた際に電荷の注入バランスが崩れて正孔空間電荷が形成されるため、電子注入量が増大して発光材料の還元劣化を引き起こす。そして、その結果、素子の発光特性、特に駆動電圧が高くなる劣化現象が現れ、最終的には駆動寿命の低下につながる。

20

## 【0012】

さらに、1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン骨格を有する材料に比べて高い正孔輸送能を持つと考えられる、1, 4-フェニレンジアミンを正孔輸送層として用いることが提案されている(WO95/09147)が、ここで例示されている化合物はすべてC<sub>2</sub>対称軸を有し非常に結晶化しやすく、素子の駆動寿命は実用特性に達していない。

## 【0013】

一方、低分子量化合物の代わりに高分子材料を有機電界発光素子の正孔輸送材料として用いる試みも行われており、例えばポリビニルカルバゾール(電子情報通信学会技術研究報告、OME90-38、1990年)、ポリシラン(Appl. Phys. Lett., 59巻、2760頁、1991年)、ポリフォスファゼン(第42回高分子学会年次大会、I-8-07及びI-8-08、1993年)等が報告されている。しかし、ポリビニルカルバゾールは200℃と高いT<sub>g</sub>を有するものの正孔のトラップ等の問題があり耐久性は低く、ポリシランは光劣化等により駆動寿命が数秒と短く、ポリフォスファゼンはイオン化ポテンシャルが高く従来の芳香族ジアミンを凌ぐ特性は示していない。

30

## 【0014】

この他に、芳香族ジアミン化合物をポリカーボネートやポリメチルメタアクリレートに30~80重量%分散させた正孔輸送層も検討されているが(Jpn. J. Appl. Phys., 31巻、L960頁、1992年)、低分子化合物が可塑剤として作用してT<sub>g</sub>を下げ、素子特性も芳香族ジアミン化合物を単独で使した場合と比較して低下している。

40

## 【0015】

このように、現在においては、有機電界発光素子の実用化に向けて、素子の耐熱性及び駆動寿命に大きな問題を抱えているのが実状である。

有機電界発光素子の耐熱性が改善されず、発光特性が不安定なことは、ファクシミリ、複写機、液晶ディスプレイのバックライト等の光源としては大きな問題であり、フラットパネル・ディスプレイ等の表示素子としても望ましくない特性である。特に車載用表示への

50

応用を考える上では深刻である。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来の実状に鑑みてなされたものであって、耐熱性、駆動安定性に優れ、低電圧駆動が可能で、高温においても安定な発光特性を維持できる有機電界発光素子を実現し得る新規非対称1,4-フェニレンジアミン誘導体と、この非対称1,4-フェニレンジアミン誘導体を用いた有機電界発光素子を提供することを目的とする。

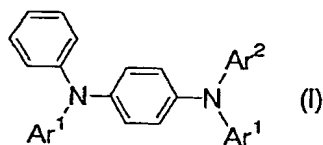
【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明の非対称1,4-フェニレンジアミン誘導体は、下記一般式(I)で表されること10  
を特徴とする。

【0018】

【化4】



20

【0019】

(一般式(I)中、Ar¹およびAr²は各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、これらはいずれも合計炭素数が10以上である。

該芳香族炭化水素基および芳香族複素環基が有しうる置換基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素基および芳香族複素環基から選ばれた1以上の基であり、これらはいずれも、更に置換されていてもよい。)

上記一般式(I)で表される1,4-フェニレンジアミン誘導体は、その分子構造から非晶質性が非常に高く、容易には結晶化しない非晶質薄膜を得ることが可能である。また、30  
本発明の非対称1,4-フェニレンジアミン誘導体は4.9~5.3eV程度の適度なイオン化ポテンシャルを有し、かつ、基底状態とラジカルカチオン種との間の原子配置変化がごく小さいため、有機電界発光素子の正孔輸送層材料として用いたとき、高い正孔輸送能を示す。

【0020】

また、本発明の有機電界発光素子は、陽極、発光層および陰極を順次積層してなり、陽極と陰極との間に、本発明のフェニレンジアミン誘導体を含む層を有することを特徴とし、好ましくは該層を陽極と発光層との間に有するものである。

【0021】

【発明の実施の形態】

40

以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の非対称1,4-フェニレンジアミン誘導体は前記一般式(I)で表わされる。

一般式(I)において、Ar¹およびAr²は各々独立に、例えばフェニル基、ナフチル基またはフェナンチル基などの芳香族炭化水素環、あるいはピリジル基、チエニル基、フェナントリジル基またはカルバゾリル基などの芳香族複素環を示し、これらはいずれも置換基を有していてもよい。好ましくは、5または6員環の、単環または2~4縮合環である。また、環の種類については芳香族炭化水素基が好ましい。

【0022】

上記芳香族炭化水素基および芳香族複素環基はいずれも置換基を有していてもよく、本発明のフェニレンジアミン誘導体の特徴である非対称性の効果の点から、Ar¹およびAr 50

<sup>2</sup> における置換基も含めた炭素数の合計は 10 以上である必要がある。

A r<sup>1</sup> および A r<sup>2</sup> の、芳香族炭化水素環及び／又は芳香族複素環が有する置換基として、具体的にはメチル基、エチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等の炭素数 1～10 のアルキル基；ビニル基等の炭素数 2～11 のアルケニル基；エチニル基等の炭素数 2～11 のアルキニル基；ベンジル基等の炭素数 7～21 のアラルキル基；アセチル基等の炭素数 2～11 のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 2～11 のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1～10 のアルコキシ基；フェノキシ基等の炭素数 6～20 のアリーロキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、メチルエチルアミノ基等の炭素数 2～20 のジアルキルアミノ基；メチルフェニルアミノ基などの炭素数 7～30 のアルキルアリーロアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基などの炭素数 12～30 のジアリールアミノ基；フェニル基、ナフチル基などの炭素数 6～20 の芳香族炭化水素基；ピリジル基、チエニル基などの 5 または 6 員環の単環または 2～3 縮合環である芳香族複素環基等が挙げられる。これらの中でもアルキル基、アリーロキシ基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基が、より好ましい。

【0023】

上記のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素基および芳香族複素環基は、いずれも更に置換基を有していても良い。この「更なる置換基」としては、特に制限はないが、例えばアルキル基、芳香族炭化水素基などが挙げられる。

【0024】

一般式 (I) において、A r<sup>1</sup> および A r<sup>2</sup> は同じでも異なっても良いが、より非対称性が増すことから、有機電界発光素子の材料としては、異なっている方が好ましい。また、合成が容易でコスト面で有利であるという点からは、同じである方が好ましい。

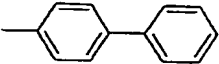
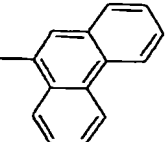
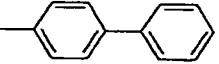
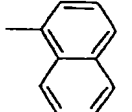
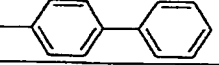
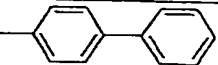
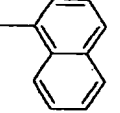
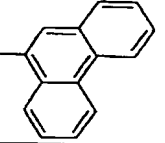
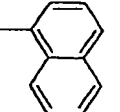
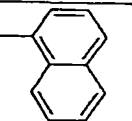
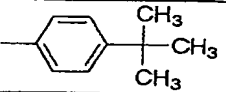
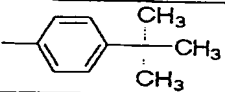
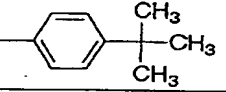
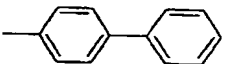
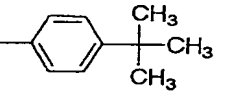
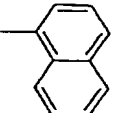
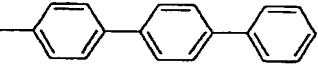
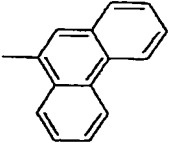
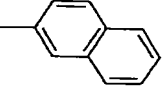
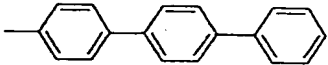
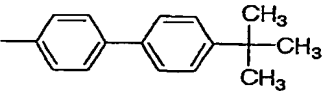
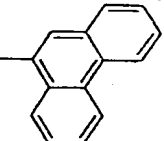
【0025】

以下に、一般式 (I) で表されるフェニレンジアミン誘導体の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】

【表 1】

表 1

番号	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		

10

20

30

40

[ 0 0 2 7 ]

[ 表 2 ]

表 1 (つづき)

12		
13		
14		
15		
16		
17		
18		
19		
20		
21		

10

20

30

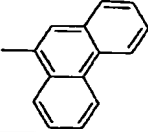
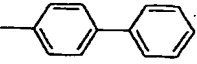
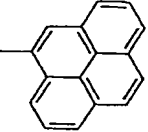
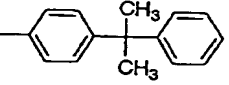
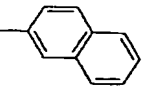
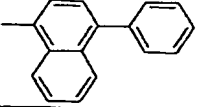
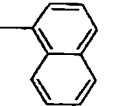
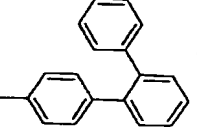
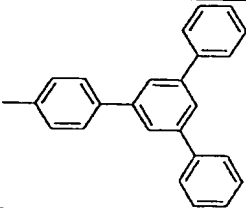
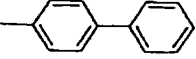
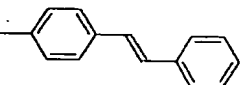
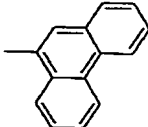
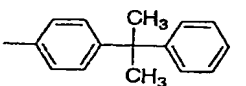
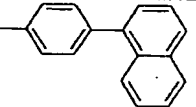
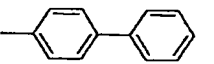
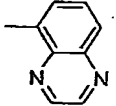
40

[ 0 0 2 8 ]

[ 表 3 ]



表 1 (つづき)

22		
23		
24		
25		
26		
27		
28		
29		

10

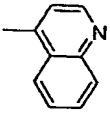
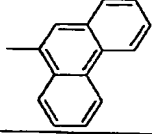
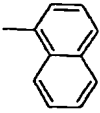
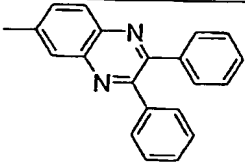
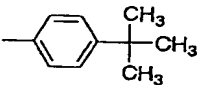
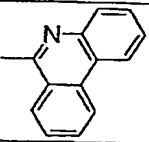
20

30

【 0 0 2 9 】

【 表 4 】

表 1 (つづき)

30		
31		
32		

10

## 【 0 0 3 0 】

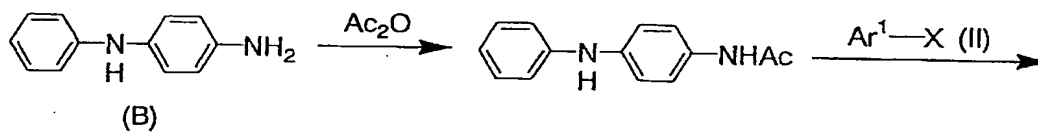
本発明の非対称 1, 4-フェニレンジアミン誘導体は、例えば次のようにして、多くても 1 回の保護、脱保護を経ることによって簡便に製造される。

(1) 一般式 (I) において  $Ar^1$  と  $Ar^2$  が異なる場合は、下記一般式 (B) で表される化合物を無水酢酸等と反応させて 1 級アミンをアセチル基等で保護し、次に一般式 (I I) で表される芳香族ハロゲン化合物と反応させた後、水酸化カリウム等の塩基と反応させる。得られた一般式 (I I I) で表される中間体を、一般式 (I V) で表される芳香族ハロゲン化合物と反応させることにより、本発明の非対称 1, 4-フェニレンジアミン誘導体 が得られる。(一般式 (I I) ~ (I V) 中、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  は一般式 (I) におけると同義である)。

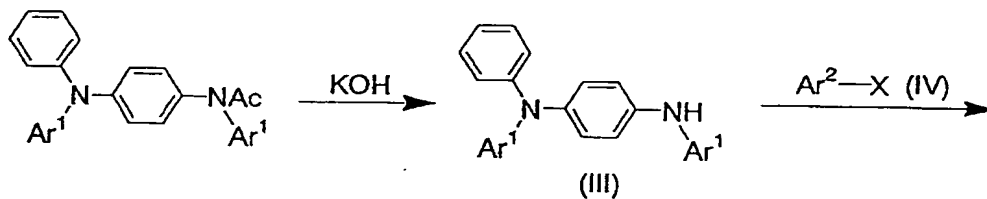
20

## 【 0 0 3 1 】

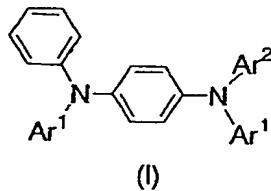
## 【 化 5 】



30



40



## 【 0 0 3 2 】

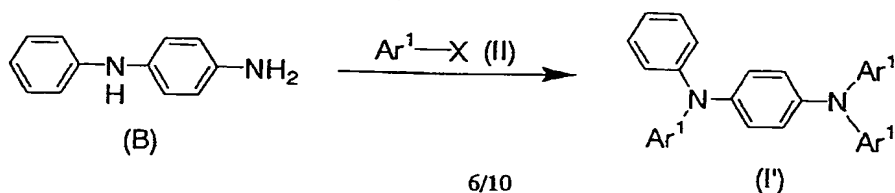
(2) 一般式 (I) において、 $Ar^2$  が  $Ar^1$  と同じ場合は下記一般式 (I') のように表され、下記一般式 (B) で表される化合物を、一般式 (I I) で表される芳香族ハロゲン化合物と反応させることにより得られる。(一般式 (I') および (I I) 中、 $Ar^1$

50

は一般式 (I) における  $Ar^1$  と同義である)。

【 0 0 3 3 】

【 化 6 】



【 0 0 3 4 】

10

次に、本発明の有機電界発光素子について説明する。

本発明の有機電界発光素子は、陽極、発光層および陰極が順次積層してなり、陽極と陰極との間に、前述した本発明のフェニレンジアミン誘導体を含む層を有することを特徴とする。特に、該フェニレンジアミン誘導体を含む層を、陽極と発光層との間に有することが好ましい。

【 0 0 3 5 】

以下に図面を参照して、本発明の有機電界発光素子の実施の形態を詳細に説明する。

図 1 および 2 は、本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であるが、本発明の有機電界発光素子は、何ら図示の構造に限定されるものではない。図 1 および 2 において、1 は基板、2 は陽極、3 は陽極バッファ層、4 は正孔輸送層、5 は発光層、6 は電子輸送層、7 は陰極を各々表わす。

20

【 0 0 3 6 】

基板 1 は、有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英板やガラス板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板またはシートが好ましい。なお、基板に合成樹脂を使用する場合には、ガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が低いと、基板を通過する外気により有機電界発光素子が劣化することがある。従って、基板に合成樹脂を用いる場合には、基板の片面又は両面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を高めることが好ましい。

30

【 0 0 3 7 】

基板 1 上には陽極 2 が設けられる。陽極 2 は正孔輸送層 4 への正孔注入の役割を果たすものである。陽極 2 は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び／又はスズの酸化物などの導電性の金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより形成される。陽極 2 は、通常、基板 1 上へのスパッタリング、真空蒸着などにより形成されることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などで陽極 2 を形成する場合には、適当なバインダー樹脂溶液中に分散させて、基板 1 上に塗布する方法により形成することもできる。さらに、導電性高分子で陽極 2 を形成する場合には、電解重合により基板 1 上に直接重合薄膜を形成したり、基板 1 上に導電性高分子溶液を塗布する方法によることもできる (Appl. Phys. Lett., 60 巻, 2711 頁, 1992 年)。陽極 2 は通常は単層構造であるが、所望により複数の材料の積層構造とすることも可能である。

40

【 0 0 3 8 】

陽極 2 は、不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。通常は、可視光の透過率が 60% 以上、特に 80% 以上であることが好ましい。この透明性を確保するために、陽極 2 の厚みの上限は通常 1000 nm、好ましくは 500 nm であり、下限は通常 5 nm、好ましくは 10 nm である。不透明でよい場合は陽極 2 の厚さは任意であり、所望により金属で形成して基板 1 を兼ねてもよい。

50

## 【 0 0 3 9 】

図 1 に示す構成の素子の場合、陽極 2 の上には正孔輸送層 4 が設けられる。正孔輸送層 4 の材料に要求される条件としては、陽極 2 からの正孔注入効率が大きく、かつ注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが挙げられる。そのためにはイオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定な非晶質膜を形成することができ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。従って、5. 2 eV 以下のイオン化ポテンシャルを有し、かつ、可逆な酸化還元能を有する非対称形の材料が好ましい。

## 【 0 0 4 0 】

前記一般式 ( I ) で表される本発明の非対称 1, 4 - フェニレンジアミン誘導体はこれらの条件を十分に満たすため、本発明の有機電界発光素子においては、該フェニレンジアミン誘導体を後述する陽極 7 と発光層 5 との間に設けられる正孔注入・輸送性の層形成材料として使用することが好ましい。

以下、本発明のフェニレンジアミン誘導体を、正孔輸送層 4 の材料として使用する場合を例に説明する。

## 【 0 0 4 1 】

本発明のフェニレンジアミン誘導体を含む正孔輸送層 4 は、塗布法あるいは真空蒸着法により前記陽極 2 上に形成される。塗布法にて形成する場合には、本発明のフェニレンジアミン誘導体を溶媒に溶解し、さらに必要に応じて、正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を添加して調製した塗布溶液を、スピンコート法など公知の塗布方法により陽極 2 上に塗布し、乾燥すればよい。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が用いられる。正孔輸送層 4 に占めるバインダー樹脂量が多いと正孔移動度が低下するので、バインダー樹脂は正孔輸送層 4 中の含有量が 50 重量% 以下となるように用いるのが好ましい。

## 【 0 0 4 2 】

真空蒸着法にて層形成する場合には、本発明のフェニレンジアミン誘導体を収容したルツボを真空容器内に設置し、陽極 2 をルツボに対向させて配置する。真空容器内を真空ポンプで  $10^{-4}$  Pa 程度にまで排気した後、ルツボを加熱してフェニレンジアミン誘導体を蒸発させ、発生した蒸気を陽極 2 上に蒸着させる。

なお、正孔輸送層 4 は、本発明のフェニレンジアミン誘導体を 1 種類のみ含有していても良く、また 2 種以上含有していても良い。また、本発明の素子の性能を損なわない範囲で、本発明のフェニレンジアミン誘導体以外に、公知の正孔輸送性材料をも含有していても良い。

## 【 0 0 4 3 】

公知の正孔輸送性材料としては、例えば、1, 1 - ビス ( 4 - ジー p - トリルアミノフェニル ) シクロヘキサン、4, 4' - ビス [ N - ( 1 - ナフチル ) - N - フェニルアミノ ] ビフェニルで代表される 2 個以上の 3 級アミンを含み 2 個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン ( 特開平 5 - 234681 号公報 )、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン ( 米国特許第 4, 923, 774 号 )、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス ( 3 - メチルフェニル ) ビフェニル - 4, 4' - ジアミン等、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物、スチリル構造を有する芳香族ジアミン ( 特開平 4 - 290851 号公報 )、チオフエン基で芳香族 3 級アミンユニットを連結したもの ( 特開平 4 - 304466 号公報 )、スターバースト型芳香族トリアミン ( 特開平 4 - 308688 号公報 )、フルオレン基で 3 級アミンを連結したもの ( 特開平 5 - 25473 号公報 )、トリアミン化合物 ( 特開平 5 - 239455 号公報 )、ビスジピリジルアミノビフェニル、N, N, N - トリフェニルアミン誘導体 ( 特開平 6 - 1972 号公報 )、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン ( 特開平 7 - 138562 号公報 )、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体 ( 特開平 7 - 252474 号公報 )、シラザン化合物 ( 米国特許第 4, 950, 950 号公報 )、シラナミン誘導体 ( 特開平 6 - 49079 号公報 )、ホスファミン誘導体 ( 特開平 6

ー 25659号公報)などが挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を混合して用いてもよい。

【0044】

これら公知の正孔輸送性材料を併用する場合にも、本発明のフェニレンジアミン誘導体を用いた層形成方法として前述したものと同様の方法で、正孔輸送層4を形成することができる。

上記正孔輸送層4には、さらに、アクセプタとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び/又は金属塩(特開平4-320484号公報)、ベンゾフェノン誘導体及びチオベンゾフェノン誘導体(特開平5-295361号公報)、フラーレン類(特開平5-331458号公報)等の電子受容性化合物を、前記正孔輸送性材料の総量に対し $10^{-3}$ ~10重量%の濃度でドーピングすることにより、フリーキャリアとしての正孔を生成させてもよい。このようにすると一般に、素子の駆動電圧を低くすることができるため好ましい。

【0045】

正孔輸送層4における本発明のフェニレンジアミンの含有量は、該層に含まれる正孔輸送性材料の総量中50重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましい。

正孔輸送層4の膜厚の上限は、通常300nm、好ましくは100nmであり、下限は通常10nm、好ましくは30nmである。このように薄い正孔輸送層4は、薄い膜を一樣に形成することが容易な真空蒸着法により形成することが好ましい。

【0046】

図1に示す層構成の素子において、正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、電界を与えられた電極間において陰極7から注入された電子と陽極2から注入された正孔を効率よく再結合し、かつ再結合により励起されて効率よく発光する材料より形成される。

このような条件を満たし、蛍光を示す発光層を形成する化合物としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの錯体化合物(特開昭59-194393号公報)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの錯体化合物(特開平6-322362号公報)、ビスチリルベンゼン誘導体(特開平1-245087号公報、同2-222484号公報)、ビスチリルアリーレン誘導体(特開平2-247278号公報)、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの錯体化合物(特開平8-315983号公報)、シロール誘導体等が挙げられる。また、前述の正孔輸送性材料のうち、蛍光性を有する芳香族アミン系化合物も発光層材料として用いることが出来る。

【0047】

素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、上述のような発光層材料をホスト材料とし、これに対して蛍光色素をドーピングすることは有効である。例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの錯体化合物をホスト材料として、ルブレンに代表されるナフタセン誘導体(特開平4-335087号公報)、キナクリドン誘導体(特開平5-70773号公報)、ペリレン等の縮合多環芳香族環(特開平5-198377号公報)などを、ホスト材料に対して0.1~10重量%ドーピングすることにより、素子の発光特性、特に駆動安定性を大きく向上させることができる。

【0048】

ドーピング用色素としては、クマリン以外にも各種の蛍光色素が使用できる。例えば、青色発光を与える蛍光色素としては、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリンおよびそれらの誘導体等が挙げられる。緑色蛍光色素としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体等が挙げられる。黄色蛍光色素としては、ルブレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。赤色蛍光色素としては、DCM系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサントン誘導体、アザベンゾチオキサントン等が挙げられる。これら以外にも、ホスト材料に応じて、レーザー研究、8巻、694頁、803頁、958頁(1980年);同9巻、85頁(1981年)に列挙されている蛍光色素などが、発光層用のドーピング用色素として使用できる。

## 【 0 0 4 9 】

また、燐光を示す発光層は、燐光性ドーパント（燐光色素と称す）とホスト化合物から形成される。

燐光色素としては、例えば 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィリン白金 (I I) 等のポルフィリン錯体 (USP 6, 303, 238号公報)、トリス (2-フェニルピリジン) イリジウムなどの有機イリジウム錯体 (WO 00/70655号公報)、ビス (2-チエニルピリジン) 白金などの有機白金錯体 (WO 00/57676号公報)、ビス (2-(2'-ベンゾチエニル)-ピリジナト) イリジウム (アセチルアセトナト) 等の混合配位子有機金属錯体 (WO 01/41512号公報) などが挙げられる。

10

## 【 0 0 5 0 】

燐光発光層におけるホスト材料としては、例えば 4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニルなどのカルバゾール誘導体 (WO 00/70655号公報)、トリス (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム (USP 6, 303, 238号公報)、2, 2', 2''-(1, 3, 5-ベンゼントリル) トリス [1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール] (Appl. Phys. Lett., 78巻, 1622項, 2001)、ポリビニルカルバゾール (特開 2001-257076号公報) 等が挙げられる。

## 【 0 0 5 1 】

発光層 5 も、前述の正孔輸送層 4 と同様の方法で形成することができる。

上述の蛍光発光層または燐光発光層において、ホスト材料に対して蛍光色素および／または燐光色素をドーブするには、塗布法の場合、発光層形成用塗布液にドーブ用色素をも配合しておけばよく、また真空蒸着法の場合には、前記ホスト材料とドーブ用色素を共蒸着する方法や、これらの蒸着源を予め所定の濃度で混合しておく方法などが挙げられる。

20

## 【 0 0 5 2 】

上記各ドーパントが発光層中にドーブされる場合、通常は、発光層の膜厚方向において均一にドーブされるが、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。例えば、正孔輸送層側の界面近傍にのみドーブしたり、逆に、陰極側の界面近傍にドーブしてもよい。

発光層 5 の膜厚の上限は、通常 200 nm、好ましくは 100 nm であり、下限は通常 10 nm、好ましくは 20 nm である。

## 【 0 0 5 3 】

図 1 に示す構成の素子において、発光層 5 の上に設けられる陰極 7 は、発光層 5 に電子を注入する役割を果たす。陰極 7 として用いられる材料は、前記陽極 2 に使用される材料と同様の材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。

30

## 【 0 0 5 4 】

具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

陰極 7 の膜厚は通常、陽極 2 と同様である。

低仕事関数金属から成る陰極 7 を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することにより、素子の安定性が増すため好ましい。この安定な金属層としてはアルミニウム、銀、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使用される。

40

## 【 0 0 5 5 】

また、陰極 7 の発光層 5 側界面に LiF、Li<sub>2</sub>O 等の極薄膜 (0.1~5 nm) を設けることも、素子の効率を向上させる有効な方法であり、好ましい (Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年; IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年)。

図 1 の構成の素子では、正孔輸送層 4 は陽極 2 からの正孔注入機能および正孔輸送機能を果たしており、発光層 5 は陰極 7 からの電子注入・輸送機能とともに発光機能をも果たし

50

ている。しかし、本発明の有機電界発光素子の、更なる発光特性や駆動安定性の向上のために、例えば図2および図3に示す様に、陽極2と正孔輸送層4の間に陽極バッファ層3を設けたり、図3に示す様に発光層5と陰極7の間に電子輸送層6を設けるなど、機能毎に層を分ける構造、すなわち機能分離型の素子にすることも可能である。

【0056】

図2および図3に示す素子が有する陽極バッファ層3は、陽極2と正孔輸送層4のコンタクトを向上させるために設けられる。陽極バッファ層3に用いられる材料に要求される条件としては、陽極2とのコンタクトが良く均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、即ち、融点及びガラス転移温度が高いことなどが挙げられ、特に融点としては300℃以上、ガラス転移温度としては100℃以上であることが好ましい。さらにイオン化ポテンシャルが低く陽極2からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

【0057】

陽極バッファ層3の材料として、これまでにポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物（特開昭63-295695号公報）、スターバスト型芳香族トリアミン（特開平4-308688号公報）、ヒドラゾン化合物（特開平4-320483号公報）、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体（特開平4-220995号公報）、p-(9-アントリル)-N,N'-ジ-4-トリルアニリン（特開平3-111485号公報）、ポリチエニレンビニレンやポリ-p-フェニレンビニレン（特開平4-145192号公報）、ポリアニリン（Appl. Phys. Lett., 64巻、1245頁、1994年参照）等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜（特開平8-31573号公報）やバナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（第43回応用物理学関係連合講演会、27a-SY-9、1996年）が報告されている。

【0058】

これらの中で、陽極バッファ層材料としてよく使用される化合物としては、ポルフィン化合物又はフタロシアニン化合物が挙げられる。これらの化合物は中心金属を有していても良いし、無金属のものでもよい。

これらの化合物の好ましい具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

ポルフィン

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン-ポルフィンコバルト(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン-ポルフィン銅(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン-ポルフィン亜鉛(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン-ポルフィンバナジウム(IV)オキシド

5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィン-29H, 31H-フタロシアニン

銅(II)フタロシアニン

亜鉛(II)フタロシアニン

チタンフタロシアニンオキシド

マグネシウムフタロシアニン

鉛フタロシアニン

銅(II)4, 4', 4'', 4'''-テトラアザ-29H, 31H-フタロシアニン

また上記以外に、正孔注入・輸送性の低分子有機化合物と電子受容性化合物を含有する層（特開平11-251067号公報、特開2000-159221号公報等に記載）や、芳香族アミノ基等を有する非共役系高分子化合物に、必要に応じて電子受容性化合物をドープしてなる層（特開平11-283750号公報、特開2000-36390号公報、特開2000-150168号公報、特開2001-223084号公報など）なども好

ましい。

【 0 0 5 9 】

陽極バッファ層 3 も、前述した正孔輸送層 4 と同様の方法で薄膜形成可能であるが、無機物で形成される場合にはさらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマ C V D 法を採用することもできる。

陽極バッファ層 3 の膜厚の上限は、通常 2 0 0 n m、好ましくは 1 0 0 n m であり、下限は通常 3 n m、好ましくは 1 0 n m である。

【 0 0 6 0 】

また発光層 5 と陰極 7 との間には、有機電界発光素子の発光効率を向上させるため、図 3 に示すように、さらに電子輸送層 6 を積層することもできる。電子輸送層 6 を形成する材料は、陰極 7 からの電子注入が容易で、電子の輸送能力が大きいことが要求される。この様な電子輸送性材料としては、既に発光層 5 の形成材料として挙げた 8 - ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体、オキサジアゾール誘導体 ( A p p l . P h y s . L e t t . , 5 5 巻, 1 4 8 9 頁, 1 9 8 9 年他) やそれらをポリメタクリル酸メチル ( P M M A ) 等の樹脂に分散したもの ( A p p l . P h y s . L e t t . , 6 1 巻, 2 7 9 3 頁, 1 9 9 2 年)、フェナントロリン誘導体 (特開平 5 - 3 3 1 4 5 9 号公報)、2 - t - ブチル - 9 , 1 0 - N , N ' - ジシアノアントラキノンジイミン ( P h y s . S t a t . S o l . ( a ) , 1 4 2 巻, 4 8 9 頁, 1 9 9 4 年)、n 型水素化非晶質炭化シリコン、n 型硫化亜鉛、n 型セレン化亜鉛等が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

電子輸送層 6 の膜厚の上限は、通常 2 0 0 n m、好ましくは 1 0 0 n m であり、下限は通常 5 n m、好ましくは 1 0 n m である。

電子輸送層 6 も、前述した正孔輸送層 4 と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法などにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

さらに、陰極 7 と発光層 5 又は電子輸送層 6 とのコンタクトを向上させるために、両者の間に有機化合物からなる陰極界面層を設けてもよい。この陰極界面層に用いられる化合物としては、芳香族ジアミン化合物 (特開平 6 - 2 6 7 6 5 8 号公報)、キナクリドン化合物 (特開平 6 - 3 3 0 0 3 1 号公報)、ナフタセン誘導体 (特開平 6 - 3 3 0 0 3 2 号公報)、有機シリコン化合物 (特開平 6 - 3 2 5 8 7 1 号公報)、有機リン化合物 (特開平 5 - 3 2 5 8 7 2 号公報)、N - フェニルカルバゾール骨格を有する化合物 (特開平 8 - 6 0 1 4 4 号公報)、N - ビニルカルバゾール重合体 (特開平 8 - 6 0 1 4 5 号公報) 等などが例示できる。

【 0 0 6 2 】

このような陰極界面層の膜厚の上限は、通常 1 0 0 n m、好ましくは 2 n m であり、下限は通常 2 n m、好ましくは 5 n m である。

また、陰極界面層を設ける代わりに、発光層 5 又は電子輸送層 6 の、陰極 7 側の界面近傍に、上記陰極界面層の材料を 5 0 重量 % 以上含む領域を設けても良い。本発明の有機電界発光素子は、図 1 とは逆の構造、即ち、基板 1 上に陰極 7、発光層 5、正孔輸送層 4、陽極 2 の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い 2 枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図 2 または図 3 に示した前記各層構成とは逆の順に、積層することも可能である。更に、図 1 ないし図 3 に示した各層以外にも、陽極又は陰極と発光層との間に任意の層を有していても良い。

【 0 0 6 3 】

本発明の有機電界発光素子は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極が X - Y マトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

なお、本発明の非対称 1 , 4 - フェニレンジアミン誘導体は、基本的に正孔注入・輸送性の層には使用可能であるので、図 1 ないし図 3 における正孔輸送層に限らず、陽極 - 発光層間に設けられるいずれの層にも採用することが可能である。



【 0 0 6 4 】

【 実施例 】

次に、合成例、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の例の記載に限定されるものではない。

実施例 1：例示化合物 1 の合成

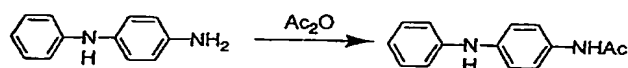
1) N-アセチル-N'-フェニル-1,4-フェニレンジアミンの合成

N-フェニル-1,4-フェニレンジアミン 22.1 g (0.12 mol) を THF 40 mL に溶かした溶液に、トリエチルアミン 6 mL 存在下、0℃ で無水酢酸 20 mL を滴下し 30 分反応させた。反応終了後、ヘキサンに再沈殿させ、水で洗浄した後、減圧乾燥させることにより、白色粉末 25.4 g (0.11 mol, 収率 93%) を得た。

10

【 0 0 6 5 】

【 化 7 】



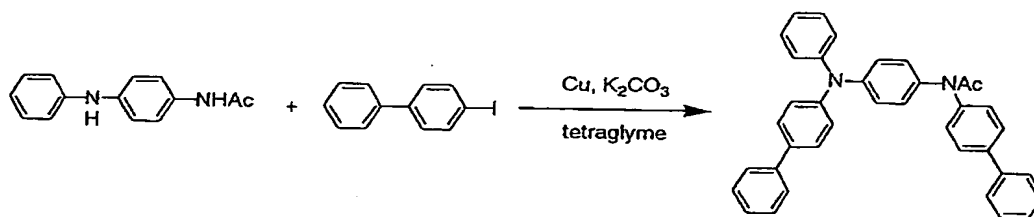
【 0 0 6 6 】

2) N-アセチル-N,N'-ビス(4-ビフェニル)-N'-フェニル-1,4-フェニレンジアミンの合成

N-アセチル-N'-フェニル-1,4-フェニレンジアミン 1.92 g (8.49 mmol)、4-ヨードビフェニル 5.69 g (20.3 mmol)、炭酸カリウム 4.70 g (34.0 mmol)、銅 1.08 g (17.0 mmol) にテトラエチレングリコールジメチルエーテル 15 mL を加え、窒素下、160℃ で 10 時間反応させた。反応終了後、反応液に THF を加え、不溶物を濾別した。濾液に含まれる THF を減圧留去した後、メタノール/水 (2/1) 混合溶液に注ぎ、得られた沈殿物を濾過により回収した。この沈殿物をメタノールで洗浄することにより薄褐色粉末 4.26 g (8.03 mmol, 収率 95%) が得られた。

【 0 0 6 7 】

【 化 8 】



30

【 0 0 6 8 】

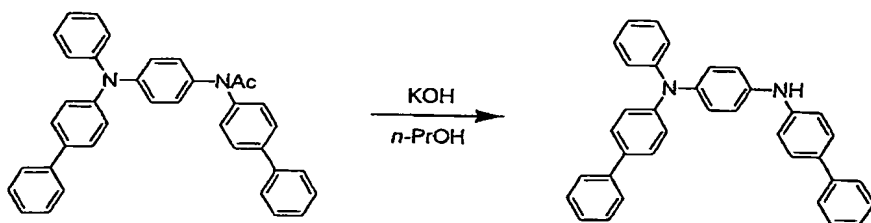
3) N,N'-ビス(4-ビフェニル)-N-フェニル-1,4-フェニレンジアミンの合成

N-アセチル-N,N'-ビス(4-ビフェニル)-N'-フェニル-1,4-フェニレンジアミン 4.26 g (8.03 mmol)、水酸化カリウム 0.69 g (12 mmol) にプロパノール 25 mL を加え、85℃ で 5 時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧留去した後、水で洗浄し乾燥した。得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル = 9/1) によって精製し、メタノールで洗浄することにより乳白色粉末 1.76 g (3.61 mmol, 収率 45%) が得られた。

40

【 0 0 6 9 】

【 化 9 】



【 0 0 7 0 】

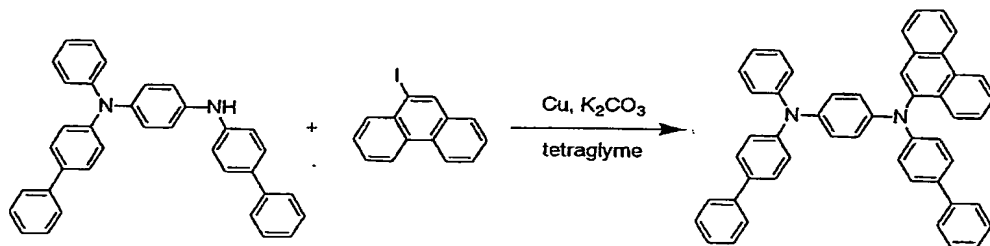
4) N, N' -ビス (4 -ビフェニル) -N - (9 -フェナンチル) -N' -フェニル - 10  
1, 4 -フェニレンジアミン (例示化合物 1) の合成

N, N' -ビス (4 -ビフェニル) -N -フェニル - 1, 4 -フェニレンジアミン 1. 7  
6 g (3. 61 mmol)、9 -ヨードフェナントレン 1. 43 g (4. 69 mmol)、炭酸カリウム 0. 75 g (4. 7 mmol)、銅 0. 23 g (3. 6 mmol) にテトラエチレングリコールジメチルエーテル 7 ml を加え、窒素下、180℃で10時間反応させた。反応終了後、反応液にクロロホルムを加え、不溶物を濾別した。濾液に含まれるクロロホルムを減圧留去した後、メタノールに注ぎ、得られた沈殿物を濾過により回収した。この沈殿物をメタノールで洗浄することにより黄色粉末 2. 39 g (3. 59 mmol, 収率 99%) が得られた。

【 0 0 7 1 】

20

【 化 1 0 】



30

【 0 0 7 2 】

この黄色粉末 1. 20 g を昇華精製したところ、薄黄色アメ状固体 0. 51 g (収率 43%) が回収された。回収物の質量分析を行ったところ、分子量が 664 であったことから、該薄黄色アメ状固体が例示化合物 1 であることを確認した。該薄黄色アメ状固体の <sup>1</sup>H-NMR 測定結果を下記に示す。また、セイコー電子社製 DSC-20 により示差熱分析測定したところ、T<sub>g</sub> は 117℃ であった。融点は高い非晶質性のために検出できなかった。該化合物からなる薄膜試料のイオン化ポテンシャルを理研計器 (株) 製の紫外線電子分析装置 (AC-1) を用いて測定したところ、5. 16 eV であった。

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz)

8. 51 (d, 1H, J = 5. 0)

8. 46 (d, 1H, J = 5. 0)

8. 35 (dd, 1H, J = 5. 0, 0. 8)

7. 70 (s, 1H)

7. 48 - 7. 41 (m, 6H)

7. 41 - 7. 34 (m, 6H)

7. 33 - 7. 28 (m, 2H)

7. 22 - 7. 14 (m, 8H)

7. 12 - 7. 04 (m, 7H)

7. 01 (dd, 2H, J = 5. 7, 1. 5)

6. 84 (tt, 1H, J = 4. 7, 0. 7)

40

50

## 実施例 2

図 3 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

## 【 0 0 7 3 】

ガラス基板 1 上にインジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜を 120 nm 堆積したもの (ジオマテック社製 ; 電子ビーム成膜品 ; シート抵抗  $15 \Omega / \text{sq}$ ) を通常の写真リソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて 2 mm 幅のストライプにパターンニングして陽極 2 を形成した。パターン形成した ITO 基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

## 【 0 0 7 4 】

10

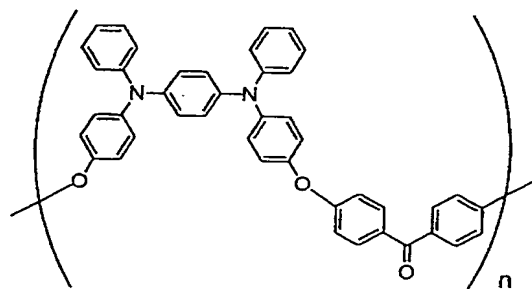
次に、陽極バッファ層 3 として下記繰り返し単位からなる芳香族ジアミン含有ポリエーテル (C-1) (単独重合体。重量平均分子量 47600 ; ガラス転移温度  $183^\circ\text{C}$ ) 及びこの (C-1) に対し 10 重量 % の下記化合物 (C-2) を下記の条件で、上記パターン形成した ITO 基板上にスピンコートした。

溶媒	シクロヘキサノン
C-1	13 [mg/ml]
C-2	1.3 [mg/ml]
スピナ回転数	1500 [rpm]
スピナ回転時間	30 [秒]
乾燥条件	$100^\circ\text{C} - 1.5 \text{ h}$

20

## 【 0 0 7 5 】

## 【 化 1 1 】

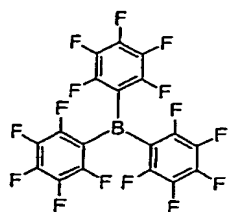


(C-1)

30

## 【 0 0 7 6 】

## 【 化 1 2 】



(C-2)

40

## 【 0 0 7 7 】

上記のスピンコートにより 45 nm の膜厚の均一な薄膜形状を有する陽極バッファ層 3 を形成した。

次に、陽極バッファ層 3 を塗布成膜した基板 1 を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が  $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  (約 2 . 50

50

$7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。

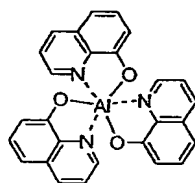
【0078】

この装置内に配置されたセラミックルツボに例示化合物1を入れ、ルツボの周囲のタantal線ヒーターで加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は $1.3 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.7 \times 10^{-4}$  Pa) で、蒸着速度 $0.10 \sim 0.28$  nm/秒 (平均 $0.21$  nm/秒) で膜厚 $40$  nmの正孔輸送層4を成膜した。

引き続き、発光層5の材料として、以下の構造式(D-1)および(D-2)に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、Al(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO)<sub>3</sub>、およびルブレンを同時に蒸着した。アルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体に対するルブレンの割合は2.0 vol. %になるようにした。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体の蒸着時の真空度は $1.2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.6 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度は $0.15$  nm/秒であった。またルブレンの蒸着速度は $0.003$  nm/秒であった。このように蒸着された発光層5の膜厚は $30$  nmであった。

【0079】

【化13】

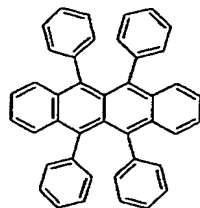


(D-1)

20

【0080】

【化14】



(D-2)

30

【0081】

続いて、電子輸送層6としてアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、Al(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO)<sub>3</sub>、を正孔輸送層と同様にして蒸着し成膜を行った。この時の、アルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体蒸着時の真空度は $1.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度は $0.2$  nm/秒で、蒸着された発光層の膜厚は $30$  nmであった。なお、上記の正孔輸送層4及び発光層5、電子輸送層6を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0082】

ここで、電子輸送層6までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出した。次に陰極7蒸着用のマスクとして $2$  mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して、有機層と同様にして装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで排気した。

【0083】

50

陰極 7 として、先ず、フッ化リチウム (LiF) をモリブデンボートを用いて、蒸着速度  $0.02 \text{ nm/秒}$ 、真空度  $7.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  (約  $9.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ) で、 $0.5 \text{ nm}$  の膜厚で電子輸送層 6 の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度  $0.5 \text{ nm/秒}$ 、真空度  $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  (約  $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ) で膜厚  $80 \text{ nm}$  のアルミニウム層を形成して陰極 7 を完成させた。以上の 2 層型陰極 7 の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0084】

以上の様にして、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表 4 に、駆動寿命を表 5 に示す。表 4 において、発光輝度は  $250 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度での値、発光効率は  $100 \text{ cd/m}^2$  での値、輝度 / 電流は輝度 - 電流密度特性の傾きを、電圧は  $100 \text{ cd/m}^2$  での値を各々示す。表 5 において、駆動寿命は初期輝度  $300 \text{ cd/m}^2$ 、 $85^\circ\text{C}$  駆動での輝度半減時間を示す。

【0085】

表 4 に示すように、例示化合物 1 を含む正孔輸送層の使用により、駆動電圧の低下が達成され、高輝度、高効率の素子が得られたことがわかる。表 5 より、駆動寿命の長い、耐熱性に優れる素子が得られたことが明らかである。

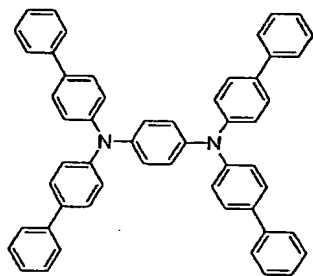
【0086】

比較例 1

正孔輸送層 4 の材料として、例示化合物 1 の代わりに WO 95 / 09147 に記載の下記化合物 (A-3)

【0087】

【化 15】



(A-3)

30

【0088】

を用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして有機電界発光素子を作成した。この素子の発光特性を表 4 に、駆動寿命を表 5 に示す。

化合物 (A-3) は、実施例 2 で用いた本願例示化合物 1 とほぼ同じ分子量を有する類似化合物であるが、表 4 および表 5 から明らかなように、本願発明に係る化合物を用いた方が明らかに優れた素子が得られる。

40

【0089】

【表 5】

表 4

	発光輝度 [cd / m <sup>2</sup> ] @250 mA / cm <sup>2</sup>	発光効率 [lm / W] @100 cd / cm <sup>2</sup>	輝度 / 電流 [cd / A] @100 cd / cm <sup>2</sup>	電圧 [V] @100 cd / cm <sup>2</sup>
実施例 2	11700	3.3	5.5	5.3
比較例 1	10730	2.8	5.2	5.8

【 0 0 9 0 】

【 表 6 】

10

表 5

	駆動寿命 [h] @ 85°C
実施例 2	780
比較例 1	380

【 0 0 9 1 】

【 発 明 の 効 果 】

20

以上詳述した通り、本発明によれば、非晶質性および正孔輸送能が高く耐熱性に優れる非対称 1, 4-フェニレンジアミン誘導体が提供される。

このような本発明のフェニレンジアミン誘導体を正孔輸送層に用いることにより、低電圧駆動が可能で駆動安定性、耐熱性に優れた安定した発光特性を示す有機電界発光素子を得ることができる。

【 0 0 9 2 】

従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えば OA コンピューター用は壁掛けテレビ）の分野や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、特に、高耐熱性が要求される車載用表示素子としてはその技術的価値は

30

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 本発明の有機電界発光素子の実施の形態の一例を示した模式断面図である。

【 図 2 】 本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示した模式断面図である。

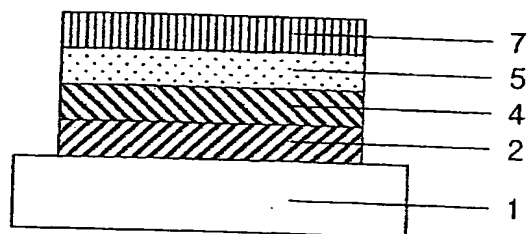
【 図 3 】 本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示した模式断面図である。

【 符 号 の 説 明 】

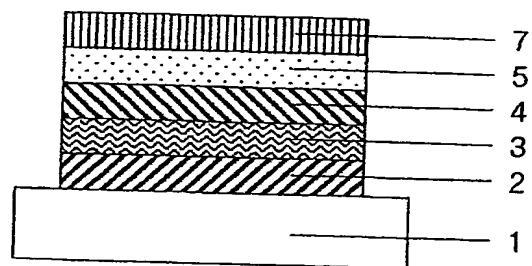
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

40

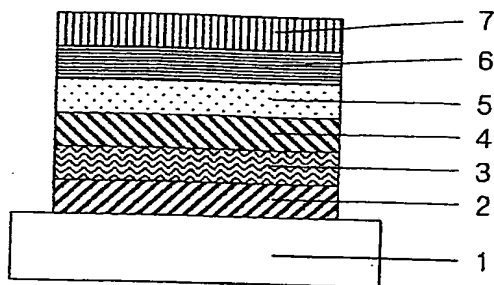
【 图 1 】



【 图 2 】



【 图 3 】



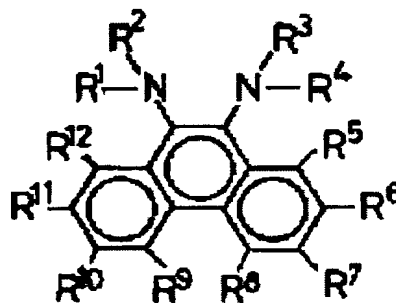
**ORGANIC ELECTRO-LUMINESCENT ELEMENT**

**Patent number:** JP6346049  
**Publication date:** 1994-12-20  
**Inventor:** ENOKIDA TOSHIO  
**Applicant:** TOYO INK MFG CO  
**Classification:**  
- international: **C09K11/06; H05B33/14; C09K11/06; H05B33/14;**  
(IPC1-7): C09K11/06; H05B33/14  
- european:  
**Application number:** JP19930140534 19930611  
**Priority number(s):** JP19930140534 19930611

**Report a data error here**

**Abstract of JP6346049**

**PURPOSE:** To obtain the subject element having high luminance, high luminous efficiency, little luminous deterioration and high reliability, provided with a luminous layer composed of an organic compound thin film in one layer or plural layers between a pair of electrodes wherein the one layer contains a specific compound. **CONSTITUTION:** A luminous layer composed of an organic compound thin film of one layer or plural layers is formed between a pair of electrodes and at least the one layer contains a compound of the formula (R<1-12> is H, halogen, cyano, nitro, amino, ester, acylamino, (substituted)aliphatic group, etc.) to give the objective element. The compound of the formula is obtained by reacting a 9, 10-diaminophenanthrene derivative with a halobenzene derivative in an organic solvent under a nitrogen atmosphere or in a solventless state in the presence of a base or a catalyst at a given temperature for a prescribed time.



---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-346049

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C09K 11/06

H05B 33/14

識別記号

Z 9159-4H

F I

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願平5-140534

(22) 出願日 平成5年(1993)6月11日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 榎田 年男

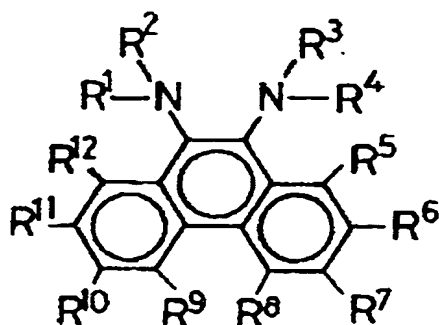
東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 高輝度・高発光効率であり、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【構成】 一对の電極間に一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、一層以上が一般式〔1〕化合物を含む層である有機エレクトロルミネッセンス素子。



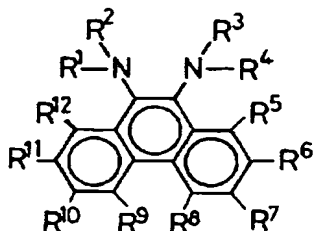
〔1〕

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一对の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が下記一般式〔1〕で示される化合物を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。一般式

〔1〕

〔化1〕



〔式中、R'ないしR''は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、エステル基、モノまたはジ置換アミノ基、アシルアミノ基、水酸基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シロキシ基、アシル基、シクロアルキル基、カルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。また、隣接した置換基同士で置換もしくは未置換の脂肪族式環、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環を形成しても良い。〕

【請求項2】 一对の電極間に一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が一般式〔1〕で示される化合物を含有する層であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 一对の電極間に複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔注入層が一般式〔1〕で示される化合物を含有する層であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

〔0001〕

【産業上の利用分野】 本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に関するものである。

〔0002〕

【従来の技術】 有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構

成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】 従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている（アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で輝度は数100cd/m<sup>2</sup>、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。従って、より大きな発光輝度を持ち、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の開発が望まれているのが現状である。

〔0004〕

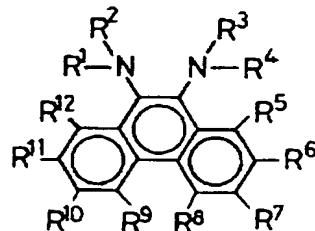
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、発光強度が大きく、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式〔1〕で表される有機化合物を発光層または正孔輸送層に使用した有機EL素子が、発光強度が大きく、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見だし、本発明に至った。

〔0005〕

【課題を解決するための手段】 即ち、第一の発明は、一对の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が下記一般式〔1〕で示される化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

〔0006〕 一般式〔1〕

〔化2〕



〔式中、R'ないしR''は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、エステル基、モノまたはジ置換アミノ基、アシルアミノ

基、水酸基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シロキシ基、アシル基、シクロアルキル基、カルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。また、隣接した置換基同士で置換もしくは未置換の脂肪族式環、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環を形成しても良い。]

【 0 0 0 7 】第二の発明は、一対の電極間に一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が一般式 [ 1 ] で示される化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【 0 0 0 8 】第三の発明は、一対の電極間に一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔注入層が一般式 [ 1 ] で示される化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【 0 0 0 9 】本発明における一般式 [ 1 ] で示される化合物の基、および、その基に付加する置換原子または置換基の例としては、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホン基、アミノ基、アシルアミノ基、エステル基、モノまたはジ置換アミノ基、アルコキシ基、メルカプト基、またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、アミノメチル基、アセトオキシメチル基、アセトオキシエチル基、アセトオキシプロピル基、アセトオキシブチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ビニル基、スチリル基、アセチレン基、アルコキシ基、メルカプト基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シロキシ基、アシル基、シクロアルキル基、カルバモイル基等の置換基および置換もしくは未置換の非環式炭化水素基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1, 3-シクロヘキサジエン基、2-シクロペンテン-1-イル基、2, 4-シクロペンタジエン-1-イル基、フェニル基、ピフェニル基、トリフェニル基、テトラフェニル基、2-メチルフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-メチルチオフェニル基、3, 5-ジシアノフェニル基、o-, m-およびp-トリル基、キシリル基、o-, m-およびp-クメニル基、メシチル基等の置換もしくは未置換の単環式炭化水素基、ベンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘ

プタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、アントラキノニル基、3-メチルアントリル基、フェナントリル基、トリフェニル基、ビレニル基、クリセニル基、2-エチル-1-クリセニル基、ピセニル基、ベリレニル基、6-クロロベリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルピセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等の置換もしくは未置換の縮合多環式炭化水素、チエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ビリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、2-メチルビリジル基、3-シアノビリジル基等の置換もしくは未置換の複素環基または置換もしくは未置換の芳香族複素環基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ベンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、フェニルチオ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス(アセトオキシメチル)アミノ基、ビス(アセトオキシエチル)アミノ基、ビス(アセトオキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトオキシブチル)アミノ基、ジベンジルアミノ基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、エチルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、プロピルスルファモイル基、ブチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ブチルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、プロポキシカルボニルアミノ基、ブトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニル基、2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ基、2-(2-エトキシエトキシ)エチルチオ基、2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エチルチオ基等であるが、

これらの置換基に限定されるものではない。

【0010】本発明に用いる一般式〔1〕の化合物の置換原子または置換基の種類、数、および位置は特に限定されるものではない。

【0011】本発明の一般式〔1〕の化合物は、第一の合成方法として、9, 10-ジアミノフェナントレン誘導体とハロベンゼン誘導体を窒素雰囲気下、有機溶媒中または無溶媒で、塩基および触媒の存在下で、所定の温度、所定の時間反応させて得ることが出来る。第二の合成方法として、9, 10-フェナントレンキノンとアニリン誘導体を酸触媒存在下で反応させジイミノ誘導体とした後、還元してジアミン誘導体を得、このジアミン誘導体とハロベンゼン誘導体とを反応させて得ることが出来るが、これらの合成方法に限られるものではない。

【0012】一般式〔1〕の化合物の合成で用いられるハロベンゼン誘導体のハロゲン原子としては、塩素、臭素、沃素等が挙げられる。本発明で使用する塩基としては、炭酸カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムのような無機塩基、ピリジン、ピコリン、トリエチル

アミン、N-メチルピロリジン、1, 5-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデセン (DBU) のような有機塩基が挙げられる。本発明で使用する触媒としては、銅粉、酸化銅、ハロゲン化銅、硫酸銅等が挙げられる。本発明で使用する溶媒は、原料を溶解して、反応を行なわせることが出来るものであれば良い。例えば、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド等の溶媒が挙げられる。酸触媒としては、濃硫酸、p-トルエンスルホン酸、ポリリン酸、 $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、ポリエチレンスルホン酸等が挙げられる。還元剤としては、Zn、Sn、 $H_2/Pt$ 、 $H_2/Pd$ 、 $H_2/Ni$ 等が挙げられる。

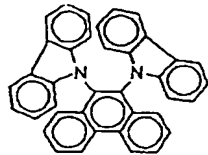
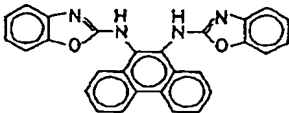
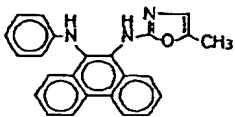
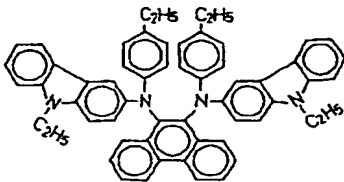
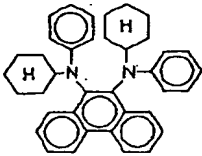
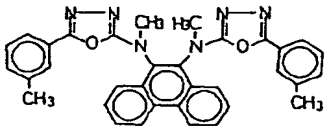
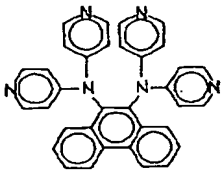
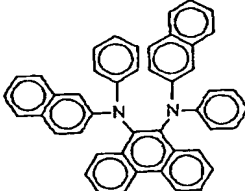
【0013】以下に、本発明で使用する一般式〔1〕の化合物の代表例を、表1に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

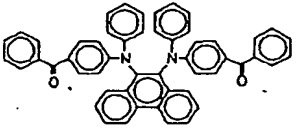
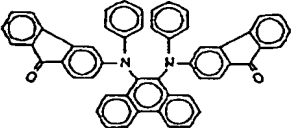
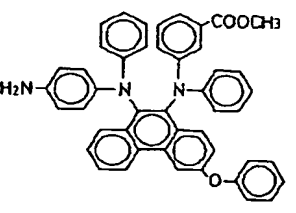
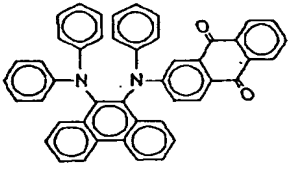
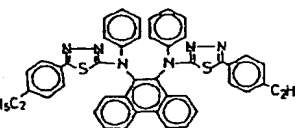
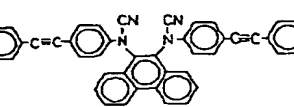
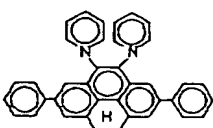
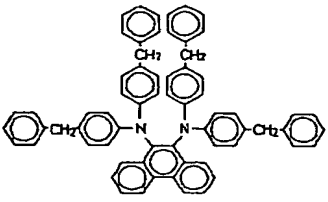
【0014】

【表1】

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
1		5	
2		6	
3		7	
4		8	

【0015】

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
9		13	
10		14	
11		15	
12		16	

化合物	化 学 構 造	化合物	化 学 構 造
17		21	
18		22	
19		23	
20		24	

【0017】図1～3に、本発明で使用する有機EL素子の模式図の一例を示した。図中、一般的に電極Aである2は陽極であり、電極Bである6は陰極である。また、（電極A／発光層／電子注入層／電極B）の層構成で積層した有機EL素子もあり、一般式〔1〕の化合物は、この素子構成においても好適に使用することが出来る。一般式〔1〕の化合物は、強い発光と大きなキャリア輸送能力を合わせもっているため、正孔注入層3、発光層4、電子注入層5のいずれの層においても、発光物質、発光補助剤、キャリア輸送物質として使用できる。

【0018】図1の発光層4には、必要があれば、本発明の一般式〔1〕の化合物に加えて、発光物質、発光補助材料、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を使用することもできる。図2の構造は、発光層4と正孔注入層3を分離している。この構造により、正孔注入層3から発光層4への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光効率のためには、発光層に使用される発光物質自身が電子輸送性であること、または発光層中に電子輸送輸送材料を添加して発光層を電子輸送性にするのが望ましい。

【0019】図3の構造は、正孔注入層3に加えて電子注入層5を有し、発光層4での正孔と電子の再結合の効率を向上させている。このように、有機EL素子を多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。図2および図3の素子においても、必要があれば、発光物質、発光補助材料、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を組み合わせ使用することが出来る。

【0020】有機EL素子の陽極に使用される導電性物質としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESEA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。

50 【0021】有機EL素子では、効率良く発光させるた

めに、2で示される電極Aまたは6で示される電極Bのうち、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板1も透明であることが望ましい。透明電極は、上記した導電性物質を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光を取り出す電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。

【0022】基板1は、機械的、熱的強度を有し、透明なものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサル

10 フォン板、ポリプロピレン板等の透明樹脂があげられる。  
【0023】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は10nmから10

20  $\mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは100オングストロームから2000オングストロームの範囲である。  
【0024】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロフォルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させた液を使用して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミ

30 ド、ウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。

【0025】本有機EL素子は、発光層、正孔注入層、電子注入層において、必要があれば、一般式[1]の化合物に加えて、公知の発光物質、発光補助材料、正孔輸

40 送材料、電子輸送材料を使用することもできる。  
【0026】公知の発光物質または発光物質の補助材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシ、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミ

ダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0027】正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアン系化合物、ナフタロシアン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

20 【0028】電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェニルキノ、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔輸送材料に電子受容物質を、電子輸送材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

30 【0029】図1、2および3に示される有機EL素子において、本発明の一般式[1]の化合物は、いずれの層に使用することができ、一般式[1]の化合物の他に、発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料および電子輸送材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。以上のように、本発明では有機EL素子に一般式[1]の化合物を用いたため、発光効率と発光輝度を高くできた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能の発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

## 【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

## (合成例)

## 化合物(1)の合成方法

フラスコ中に、9, 10-ジアミノフェナントレン5 g、ヨードベンゼン85 g、苛性カリ21 gおよび硫酸銅五水和物0.2 gを入れて、窒素雰囲気下で250℃で12時間反応させた。反応終了後、60℃まで冷却し、酢酸エチルで希釈してろ過した。ろ液を減圧下で濃縮して得た残渣を、トルエンから再結晶して融点212℃、黄白色粉末の化合物(1)を7.2 g得た。

## 化合物(2)の合成方法

フラスコ中に、トルエン800 ml、9, 10-フェナントレンキノン36 g、p-トルイジン62 g、ピリジン70 mlを加えて、5℃に冷却後、四塩化チタン100 gをトルエン350 mlに溶解した液を滴下した。その後、20℃で8時間反応させた。反応終了後、水1200 mlおよび酢酸エチル350 mlを添加して分液後、有機層を減圧下で濃縮した。濃縮液にエタノール350 mlを添加して加熱還流した後に、室温まで冷却して、ろ過して薄黄色粉末の9, 10-ジ(4-メチルアニリノ)フェナントレン42.2 gを得た。次に、p-ヨードトルエン4.3 g、炭酸カリウム1.3 g、塩化第一銅5 mg、9, 10-ジ(4-メチルアニリノ)フェナントレン0.9 gの混合物を窒素気流下で190℃で30時間かき混ぜた。反応混合物に水80 ml、クロロホルム80 mlを添加して分液した後、クロロホルム層を減圧下で濃縮して得られる残渣をn-ヘキサンから再結晶して、融点228℃の化合物(2)を0.85 g得た。

## 【0031】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(1)の発光層を真空蒸着法により形成させて、有機EL素子を作製した。発光層は $10^{-6}$  Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図1に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10 Vで $49 \text{ cd/m}^2$ の発光が得られた。

## 【0032】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(2)をクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティング法により発光層を形成して、500オングストロームの膜厚の発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図1に示す構成の有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10 Vで $35 \text{ cd/m}^2$ の発光が得られた。

## 【0033】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(3)、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、ポリ-N-ビニルカルバゾールを3:2:5の比率でクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティング法により500オングストロームの膜厚の発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図1に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10 Vで $70 \text{ cd/m}^2$ の発光が得られた。

## 【0034】実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して、300オングストロームの膜厚の正孔注入層を得た。次いで、真空蒸着法により化合物(4)の膜厚500オングストロームの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図2に示す有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は $10^{-6}$  Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧10 Vで約 $220 \text{ cd/m}^2$ の発光が得られた。この結果から、本発明の化合物は電子輸送をする発光物質であることが解る。

## 【0035】実施例5

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(5)を真空蒸着して、300オングストロームの膜厚の正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚500オングストロームの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図2に示す有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は $10^{-6}$  Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧10 Vで約 $380 \text{ cd/m}^2$ の発光が得られた。

## 【0036】実施例6

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して、膜厚300オングストロームの正孔注入層を得た。次いで、真空蒸着法により化合物(6)の膜厚200オングストロームの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により[2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール]の膜厚200オングストロームの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚1500オングストロームの電極を形成して図3に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10 Vで約 $450 \text{ cd/m}^2$ の発光が得られた。



【0037】本実施例で示された全ての有機EL素子について、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0038】

【発明の効果】本発明により、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができた。

【0039】

【図面の簡単な説明】

【図1】は実施例で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図である。

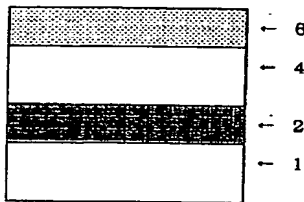
【図2】は実施例で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図である。

【図3】は実施例で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図である。

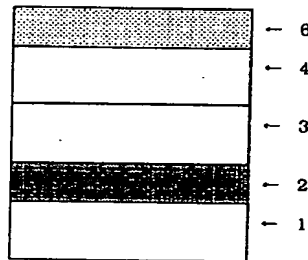
【符号の説明】

1. 基板
2. 電極A
3. 正孔注入層
4. 発光層
5. 電子注入層
6. 電極B

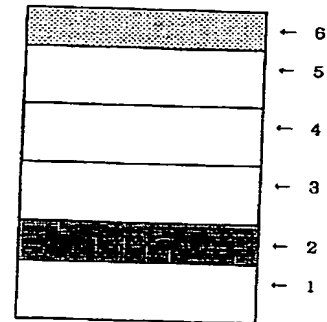
【図1】



【図2】



【図3】



**2,7-DIAMINONAPHTHALENE COMPOUND, ELECTRIC CHARGE TRANSPORTING MATERIAL, MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND THE ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**

**Patent number:** JP2004323509  
**Publication date:** 2004-11-18  
**Inventor:** IIDA KOUICHIRO; SHIOTANI TAKESHI; SOMA MINORU; SATO YOSHIHARU  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP  
**Classification:**  
**- international:** C07C211/61; C07D207/34; C07D209/82; C07D209/88; C07D213/74; C07D215/46; C07D217/22; C07D219/06; C07D219/14; C07D221/10; C07D223/24; C07D241/48; C07D265/38; C07D279/26; C07D295/12; C07D307/91; C07D333/36; C07D333/54; C07D471/04; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; C07C211/00; C07D207/00; C07D209/00; C07D213/00; C07D215/00; C07D217/00; C07D219/00; C07D221/00; C07D223/00; C07D241/00; C07D265/00; C07D279/00; C07D295/00; C07D307/00; C07D333/00; C07D471/00; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): C07C211/61; C07D207/34; C07D209/82; C07D209/88; C07D213/74; C07D215/46; C07D217/22; C07D219/06; C07D219/14; C07D221/10; C07D223/24; C07D241/48; C07D265/38; C07D279/26; C07D295/12; C07D307/91; C07D333/36; C07D333/54; C07D471/04; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22  
**- european:**  
**Application number:** JP20040085036 20040323  
**Priority number(s):** JP20040085036 20040323; JP20030103010 20030407

Report a data error here

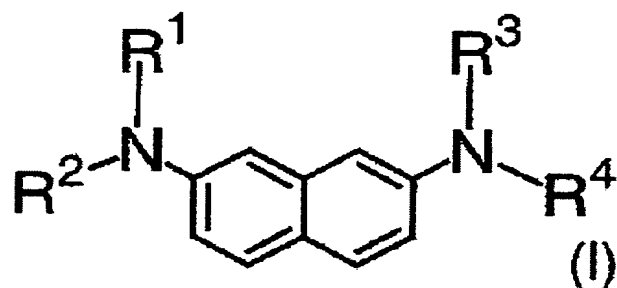
**Abstract of JP2004323509**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescent element having high electric current efficiency and light-emitting efficiency, capable of being driven by a low voltage, having excellent driving stability and heat resistance, and having stable light-emitting characteristics.

**SOLUTION:** A new 2,7-diaminonaphthalene compound is expressed by general formula (I) (R<SP>1</SP>, R<SP>2</SP>, R<SP>3</SP> and R<SP>4</SP> are each an aromatic radical which may be substituted, or R<SP>1</SP> and R<SP>2</SP> are together combined to be formed into a ring which may be substituted and R<SP>3</SP> and R<SP>4</SP> are together combined to be formed into a ring which may be substituted, provided that at least one of R<SP>1</SP>, R<SP>2</SP>, R<SP>3</SP>, R<SP>4</SP>, the ring formed by together combining R<SP>1</SP> and R<SP>2</SP> and the ring formed by together combining R<SP>3</SP> and R<SP>4</SP> is an aromatic condensed ring radical which is formed by condensing 3 or more rings and

may be substituted). The organic electroluminescent element has a layer containing the 2,7-diaminonaphthalene compound.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI



---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-323509

(P2004-323509A)

(43) 公開日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO7C 211/61	CO7C 211/61	3K007
CO7D 207/34	CO7D 207/34	4C023
CO7D 209/82	CO7D 209/82	4C031
CO7D 209/88	CO7D 209/88	4C034
CO7D 213/74	CO7D 213/74	4C036
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 48 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-85036 (P2004-85036)  
 (22) 出願日 平成16年3月23日 (2004.3.23)  
 (31) 優先権主張番号 特願2003-103010 (P2003-103010)  
 (32) 優先日 平成15年4月7日 (2003.4.7)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005968  
 三菱化学株式会社  
 東京都港区芝五丁目3番8号  
 (74) 代理人 100086911  
 弁理士 重野 剛  
 (72) 発明者 飯田 宏一朗  
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番  
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ  
 ー内  
 (72) 発明者 堀谷 武  
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番  
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ  
 ー内

最終頁に続く

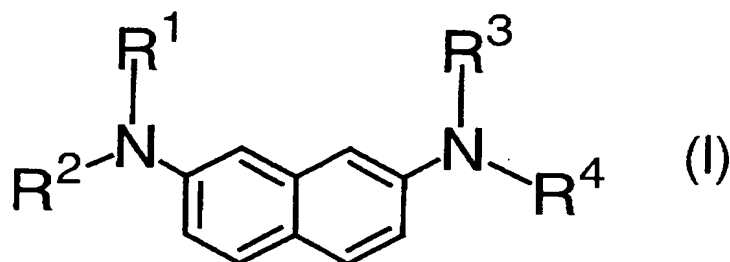
(54) 【発明の名称】 2, 7-ジアミノナフタレン化合物、電荷輸送材料、有機電界発光素子材料、および有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 電流効率、発光効率が高く、低電圧駆動が可能で駆動安定性、耐熱性に優れた安定した発光特性を示す有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表される新規 2, 7-ジアミノナフタレン化合物。この 2, 7-ジアミノナフタレン化合物を含む層を有する有機電界発光素子。

【化 2 4】



(一般式 (I) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  は、各々独立に、置換基を有していても良い芳香族基を表すか、あるいは  $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  と  $\text{R}^4$  が結合して、各々独立に、置換基を有していても良い環を形成する。

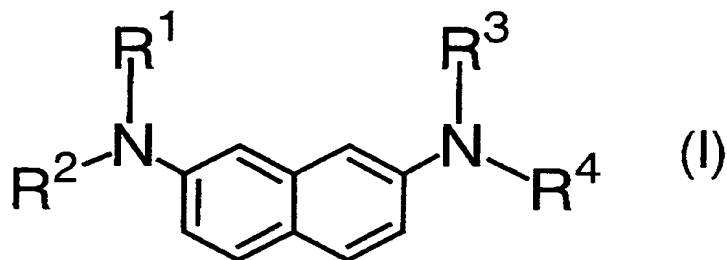
但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$  が結合して形成する環、および  $\text{R}^3$  と  $\text{R}^4$  が結合して形

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式 ( I ) で表される 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物。

## 【化 1】



10

(一般式 ( I ) 中、 $R^1 \sim R^4$  は、各々独立に、置換基を有していても良い芳香族基を表すか、あるいは  $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^3$  と  $R^4$  が結合して、各々独立に、置換基を有していても良い環を形成する。

但し、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^1$  と  $R^2$  が結合して形成する環、および  $R^3$  と  $R^4$  が結合して形成する環のうちの少なくとも 1 つは、3 環以上が縮合してなる、置換基を有していても良い芳香族縮合環基を表す。)

## 【請求項 2】

20

3 環以上が縮合してなる、置換基を有していても良い芳香族縮合環基が、置換基を有していても良いフェナントリル基である、請求項 1 記載の 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物を含む電荷輸送材料。

## 【請求項 4】

請求項 1 または 2 に記載の 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物を含む有機電界発光素子材料。

## 【請求項 5】

陽極と陰極との間に発光層を有する有機電界発光素子において、請求項 1 または 2 に記載の 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物を含む層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

30

## 【請求項 6】

前記 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物を含む層を、陽極と発光層との間に有する、請求項 5 に記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規な 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物と、これを用いた電荷輸送材料、有機電界発光素子材料および有機電界発光素子に関するものである。詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスとしての有機電界発光素子に用いられる、特に正孔輸送性の層形成材料として好適な新規 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物と、これを用いた電荷輸送材料、有機電界発光素子材料および、この 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物を含む層を設けた有機電界発光素子に関するものである。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、薄膜型の電界発光 (EL) 素子としては、無機材料の II-VI 族化合物半導体である  $ZnS$ 、 $CaS$ 、 $SrS$  等に、発光中心である  $Mn$  や希土類元素 ( $Eu$ 、 $Ce$ 、 $Tb$ 、 $Sm$  等) をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製した EL 素子は、

1) 交流駆動が必要 (50~1000Hz)、

50

- 2) 駆動電圧が高い ( ~ 200 V ) 、
  - 3) フルカラー化が困難 ( 特に青色 ) 、
  - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【 0 0 0 3 】

しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いた E L 素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として、電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と 8 - ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発 (Appl. Phys. Lett., 51 巻, 913 頁, 1987 年) により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた E L 素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【 0 0 0 4 】

上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ ( p - フェニレンビニレン ) 、ポリ [ 2 - メトキシ - 5 - ( 2 - エチルヘキシルオキシ ) - 1, 4 - フェニレンビニレン ] 、ポリ ( 3 - アルキルチオフェン ) 等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子の開発も行われている。

【 0 0 0 5 】

有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイやバックライト等の光源に応用するためには、素子の信頼性を十分に確保する必要がある。しかしながら、従来の有機電界発光素子では耐熱性が不十分であり、素子の環境温度やプロセス温度の上昇により電流 - 電圧特性が高電圧側にシフトしたり、素子駆動時の局所的なジュール発熱により寿命が低下したり、非発光部分 ( ダークスポット ) の発生および増加等の劣化が避けられなかった。

【 0 0 0 6 】

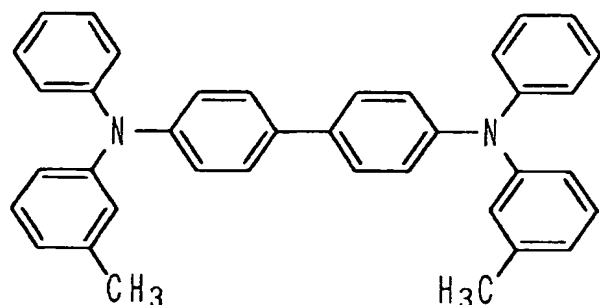
これらの劣化の主要原因は、有機層の薄膜形状の劣化である。この薄膜形状の劣化は素子駆動時の発熱等による温度上昇で、有機非晶質薄膜の結晶化 ( または凝集 ) 等に起因すると考えられている。この耐熱性の低さは、材料のガラス転移温度 ( 以下「 T g 」と略す ) の低さに由来すると考えられる。

【 0 0 0 7 】

低分子量 ( 例えば、分子量 4 0 0 ~ 6 0 0 程度 ) の化合物、特に正孔輸送材料については、融点が低く対称性が高いものが多い。これまでに有機電界発光素子の正孔輸送材料としてよく用いられている代表的な芳香族アミン化合物を以下に示す。

【 0 0 0 8 】

【 化 2 】

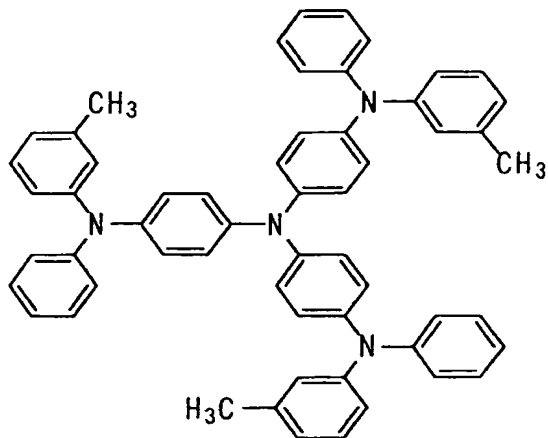


( A - 1 )

40

【 0 0 0 9 】

【化 3】

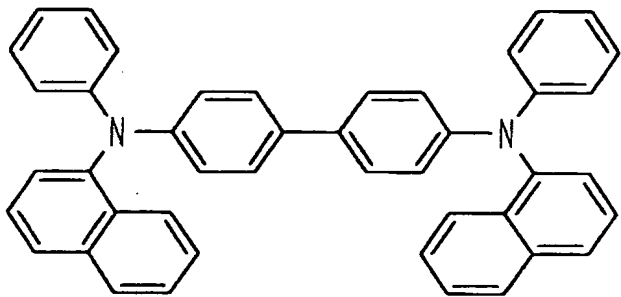


(A-2)

10

【0010】

【化 4】



(A-3)

20

【0011】

上記芳香族ジアミン (A-1) の  $T_g$  は  $65^\circ\text{C}$  であり、 $N,N'$ -ジフェニル- $N,N'$ -(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン (通常 TPD と呼ばれる) の  $T_g$  は  $60^\circ\text{C}$ 、スターバースト型芳香族トリアミン (A-2) の  $T_g$  は  $75^\circ\text{C}$  (J. Phys. Chem., 97巻, 6240頁, 1993年)、また、 $\alpha$ -ナフチル基を導入した4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル (A-3) の  $T_g$  は  $96^\circ\text{C}$  (電子情報通信学会技術研究報告, OME95-54, 1995年) である。

30

【0012】

これらの芳香族アミン化合物から形成される有機非晶質薄膜では、温度上昇により結晶化したり、正孔輸送層と発光層の2層型素子構造においては相互拡散現象を起こしたりする。そして、その結果、素子の発光特性、特に駆動電圧が高くなる劣化現象が現れ、最終的には駆動寿命の低下につながる。また、素子の駆動時以外でも、素子作成時において、蒸着、ベーキング (アニール)、配線、封止等の工程での温度上昇が見込まれるため、正孔輸送材料の  $T_g$  は更に高いことが望ましい。

40

【0013】

一方、低分子量化合物の代わりに高分子材料を有機電界発光素子の正孔輸送材料として用いる試みも行われており、例えばポリビニルカルバゾール (電子情報通信学会技術研究報告, OME90-38, 1990年)、ポリシラン (Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年)、ポリフォスファゼン (第42回高分子学会年次大会, I-8-07およびI-8-08, 1993年) 等が報告されている。しかし、ポリビニルカルバゾールは  $200^\circ\text{C}$  と高い  $T_g$  を有するものの正孔のトラップ等の問題があり耐久性は低く、ポリシランは光劣化等により駆動寿命が数秒と短く、ポリフォスファゼンはイオン化ポテンシャルが高く、いずれも従来の芳香族ジア

50

ミン化合物を凌ぐ特性は示していない。

【 0 0 1 4 】

この他に、芳香族ジアミン化合物をポリカーボネートやポリメチルメタアクリレートに 30～80 重量% 分散させた正孔輸送層も検討されているが (Jpn. J. Appl. Phys., 31 巻、1960 頁、1992 年)、低分子化合物が可塑剤として作用して T<sub>g</sub> を下げ、素子特性も芳香族ジアミン化合物を単独で使した場合と比較して低下している。

【 0 0 1 5 】

このように、有機電界発光素子の実用化に向けて、素子の耐熱性および駆動寿命に未だ大きな問題を抱えているのが現状である。

【 0 0 1 6 】

10

有機電界発光素子の耐熱性が改善されず、発光特性が不安定なことは、ファクシミリ、複写機、液晶ディスプレイのバックライト等の光源としては大きな問題であり、フラットパネル・ディスプレイ等の表示素子としても望ましくない特性である。特に車載用表示への応用を考える上では深刻である。

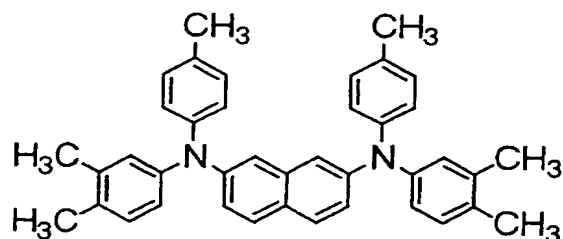
【 0 0 1 7 】

なお、特開平 8-87122 号公報には下記 (A-4) のような 2,7-ジアミノナフタレン化合物を含む有機電界発光素子および電子写真感光体の電荷輸送層についての記載があり、また、特開平 7-120949 号公報には下記 (A-5)、(A-6) のような 2,7-ジアミノナフタレン化合物を含む電子写真感光体の感光層についての記載がある。

20

【 0 0 1 8 】

【 化 5 】



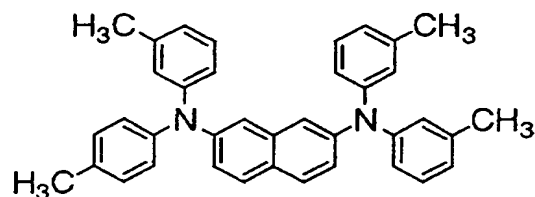
(A-4)

30

【 0 0 1 9 】

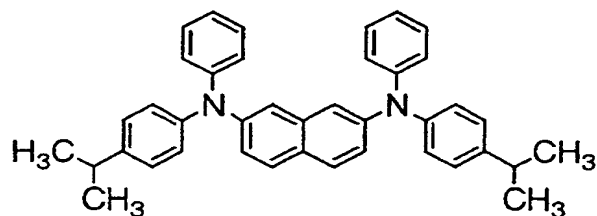


【化 6】



(A-5)

10



(A-6)

20

【 0 0 2 0 】

しかし、上記化合物（A-4）、（A-5）、（A-6）は、有機電界発光素子の正孔輸送層材料としてはTgが低く、該化合物を正孔輸送層に用いた有機電界発光素子では十分な駆動寿命が得られないと考えられる。また、後述するようにジアミノナフタレン化合物はアミノ基の置換位置により電気化学的特性およびイオン化ポテンシャルが大きく異なるため、それを正孔輸送層に用いた有機電界発光素子の特性も異なる。本発明者が鋭意検討した結果、有機電界発光素子の正孔輸送材料としては、2，7-位置換体が特に有用であることを見出したが、特開平8-87122号公報および特開平7-120949号公報にはアミノ基の置換位置と電気化学的特性およびイオン化ポテンシャルに関する記載は

30

【 0 0 2 1 】

特開平2-44363号公報にはジアミノナフタレン化合物を含有する電子写真感光体についての記載があるが、この公報に記載されている化合物もまた有機電界発光素子の正孔輸送層材料としてはTgが低いと考えられる。さらに、後述するように、有機電界発光素子の正孔輸送材料としては、フロンティア電子軌道が窒素原子に置換したアリール基に大きく広がっている化合物が、正孔移動度が大きいために有用であると考えられるが、特開平2-44363号公報記載のジアミノナフタレン化合物は窒素原子に非共役のアルキル基およびアラルキル基が置換しているため、窒素原子に置換したアルキル基およびアラルキル基にフロンティア電子軌道が広がらず、正孔移動度が小さいと考えられ、有機電界

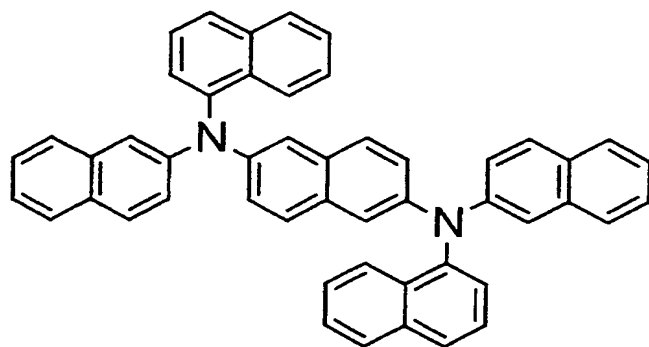
40

【 0 0 2 2 】

特開平5-234681号公報には、下記の（A-7）ような2，6-ジアミノナフタレン化合物が有機電界発光素子の正孔輸送層材料の具体例として記載されている。

【 0 0 2 3 】

【化7】



(A-7)

10

【0024】

しかし、該化合物（A-7）は2，6-位置換体であるため、イオン化ポテンシャルが低く有機電界発光素子の正孔輸送層材料としては2，7-位置換体ほど好ましくないと思われる。また、後述するように、2，6-位置換体は中心のナフチレン基の電子密度が大きい  
20ため、窒素原子に置換したアリール基にフロンティア電子軌道が広がらず、正孔移動度が比較的小さくなる傾向がある。さらに、該化合物は有機溶媒への溶解性の点においても改善の余地があり、生産性の面で課題があると考えられる。

【0025】

特開平6-120541号公報には、電荷輸送染料としてジアミノアセナフテン化合物を含む有機太陽電池についての記載があり、特開平4-181260号公報および特開平2-44364号公報にはジアミノフェナントレンを含む電子写真感光体についての記載があり、特開平2-44365号公報にはジアミノアントラセンを含む電子写真感光体についての記載がある。しかし、これらの、3環以上が縮合してなる縮合環基に2個以上の  
30アミノ基が置換された化合物は、中心の縮合環基の電子雲が大きく広がっているため、窒素原子に置換したアリール基にフロンティア電子軌道が広がらず、正孔移動度が比較的小さく、正孔輸送層材料として好ましくないと考えられる。さらに、これらの3環以上の縮合環基に2個以上のアミノ基が置換された化合物は、LUMO（最低非占有分子軌道）のエネルギーレベルが低く、比較的長波長領域に吸収および発光波長をもつため、特に青色の有機電界発光素子の正孔輸送層材料としては問題がある。

30

【特許文献1】特開平8-87122号公報

【特許文献2】特開平7-120949号公報

【特許文献3】特開平2-44363号公報

【特許文献4】特開平5-234681号公報

【特許文献5】特開平6-120541号公報

【特許文献6】特開平4-181260号公報

40

【特許文献7】特開平2-44364号公報

【特許文献8】特開平2-44365号公報

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年

【非特許文献2】J. Phys. Chem., 97巻, 6240頁, 1993年

【非特許文献3】電子情報通信学会技術研究報告, OME95-54, 1995年

【非特許文献4】電子情報通信学会技術研究報告, OME90-38, 1990年

【非特許文献5】Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年

【非特許文献6】第42回高分子学会年次大会, I-8-07およびI-8-08, 1993年

【非特許文献7】Jpn. J. Appl. Phys., 31巻, L960頁, 1992年

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 2 6 】

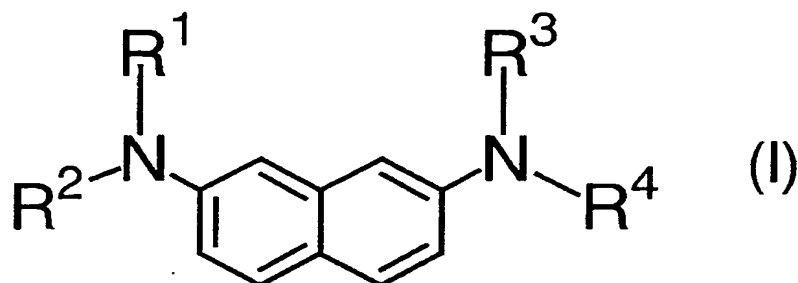
本発明は上記従来の問題点を解決し、低電圧、高効率駆動が可能であり、かつ耐熱性、駆動安定性に優れ、高温においても安定な発光特性を長時間にわたって維持できる有機電界発光素子を実現し得る新規 2, 7-ジアミノナフタレン化合物と、これを用いた電荷輸送材料、有機電界発光素子材料及び有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 7 】

本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物は、下記一般式 (I) で表されることを特徴とする。

【化 8】



10

20

(一般式 (I) 中、 $R^1 \sim R^4$  は、各々独立に、置換基を有していても良い芳香族基を表すか、あるいは  $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^3$  と  $R^4$  が結合して、各々独立に、置換基を有していても良い環を形成する。

但し、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^1$  と  $R^2$  が結合して形成する環、および  $R^3$  と  $R^4$  が結合して形成する環のうちの少なくとも 1 つは、3 環以上が縮合してなる、置換基を有していても良い芳香族縮合環基を表す。)

【 0 0 2 8 】

即ち、本発明者は、有機電界発光素子の電流効率、発光効率および駆動寿命特性等において、更なる向上を図るべく検討した結果、上記一般式 (I) で表される新規 2, 7-ジアミノナフタレン化合物が、分子中に有する 3 環以上の芳香族縮合環基の存在のために、 $T_g$  が高く、適度なイオン化ポテンシャルを有し、正孔輸送能が高く、電流効率および発光効率の向上、さらには駆動安定性および駆動寿命の向上に有効であることを見出し、本発明に到達した。

30

【 0 0 2 9 】

上記一般式 (I) で表される本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物は、その分子構造から高い  $T_g$  を有し、容易には結晶化しない有機薄膜を得ることが可能である。また、本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物のイオン化ポテンシャルおよび酸化還元電位は、それぞれ、4.9 ~ 5.3 eV 程度、0.6 ~ 1.0 V vs. SCE 程度であり、有機電界発光素子の正孔輸送層材料として適度な値を有する。そのため、本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物を正孔輸送層材料として用いた有機電界発光素子は、高い電流効率および発光効率を示す。

40

【 0 0 3 0 】

一方、アミノ基の置換位置の異なるジアミノナフタレン化合物（すなわち、2, 6-ジアミノナフタレン化合物、1, 4-ジアミノナフタレン化合物、1, 5-ジアミノナフタレン化合物）のイオン化ポテンシャルおよび酸化還元電位は、対応する 2, 7-ジアミノナフタレン化合物と比較して、それぞれ、0.2 ~ 0.5 eV および 0.2 ~ 0.5 V 程度低い。このため、前述の置換基の異なるジアミノナフタレン化合物を正孔輸送層材料として用いた場合、発光層に用いられる分子とのエキサイプレックスが形成されやすくなるため、有機電界発光素子としての電流効率および発光効率が低いものとなる。

50

## 【 0 0 3 1 】

通常、芳香族ジアミンが一電子酸化されたラジカルカチオンの正電荷は中心部に局在化し、正孔移動の妨げとなる。しかし、本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物は、中心のナフタレン環に比較して、より大きな電子雲を有する芳香族縮合環基を置換基として有しているため、正電荷が非局在化して、高い正孔輸送能を示す。さらに、本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物は、2つの窒素原子の相互作用が、前述のアミノ基の置換位置の異なるジアミノナフタレン化合物と比較して弱いため、中心のナフタレン基での正電荷の局在化が起こりにくく、より高い正孔輸送能を持つと考えられる。このため、本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物を正孔輸送層材料として用いた有機電界発光素子は、駆動安定性に優れる。

10

## 【 0 0 3 2 】

本発明の電荷輸送材料は、このような本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物を含むものであり、本発明の有機電界発光素子材料は、このような本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物を含むものである。

## 【 0 0 3 3 】

即ち、前記一般式 (I) で表される 2, 7-ジアミノナフタレン化合物は、高い  $T_g$  を有し、かつ電荷輸送性が高いことから、電荷輸送性材料として電子写真感光体、有機電界発光素子、光電変換素子、有機太陽電池、有機整流素子等に好適に使用できる。また、前記一般式 (I) で表される 2, 7-ジアミノナフタレン化合物を用いることにより、耐熱性に優れ、長期間安定に駆動 (発光) する有機電界発光素子が得られ、有機電界発光素子材料として好適である。

20

## 【 0 0 3 4 】

本発明の有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に発光層を有する有機電界発光素子において、このような本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物を含む層を有するものであり、耐熱性、発光効率に優れ、駆動寿命が長い安定した有機電界発光素子である。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 3 5 】

本発明によれば、正孔輸送能が高く、適度なイオン化ポテンシャルを有し、耐熱性に優れた新規 2, 7-ジアミノナフタレン化合物と、この 2, 7-ジアミノナフタレン化合物を好ましくは正孔輸送層に用いることにより、電流効率、発光効率が高く、低電圧駆動が可能で駆動安定性、耐熱性に優れた安定した発光特性を示す有機電界発光素子を得ることができる。

30

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 3 6 】

以下に本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例 (代表例) であり、本発明はこれらの内容に特定はされない。

なお、本発明において「芳香族基」とは「芳香族炭化水素基および芳香族複素環基」を意味し、従って、前記一般式 (I) に導入される「芳香族縮合環基」とは、芳香族炭化水素環のみが 3 環以上縮合してなる芳香族縮合環基であっても良く、芳香族複素環のみが 3 環以上縮合してなる芳香族縮合環基であっても良く、また、芳香族炭化水素環と芳香族複素環とが合計で 3 環以上縮合してなる芳香族縮合環基であっても良い。

40

## 【 0 0 3 7 】

まず、前記一般式 (I) で表される本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物について説明する。

## 【 0 0 3 8 】

本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物を示す前記一般式 (I) 中、 $R^1 \sim R^4$  は、各々独立に、置換基を有していても良い芳香族基を表すか、あるいは  $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^3$  と  $R^4$  が結合して、各々独立に、置換基を有していても良い環を形成するが、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^1$  と  $R^2$  が結合して形成する環、および  $R^3$  と  $R^4$  が結合して形成する環のうちの少

50

なくとも1つは、3環以上が縮合してなる、置換基を有していても良い芳香族縮合環基を表す。

【0039】

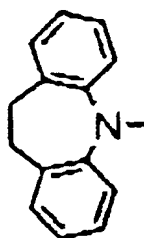
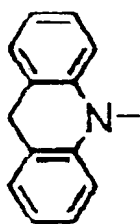
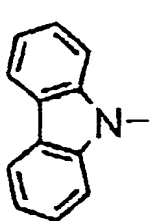
$R^1 \sim R^4$  として具体的には、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、ピレニル基、フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、フルオランテニル基、ペリレニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾカルバゾリル基、ピリジル基、キノリル基、キノキサリル基などの5または6員環の単環、またはこれらの環の2～5縮合環からなる基、好ましくはフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオレニル基が挙げられる。これらはいずれも置換基を有していても良い。

10

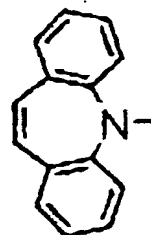
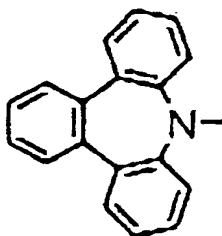
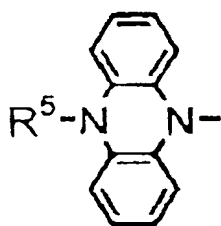
【0040】

また、 $R^1$  と  $R^2$  、あるいは  $R^3$  と  $R^4$  が互いに結合して、環を形成する場合、この環の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

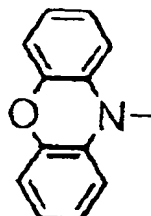
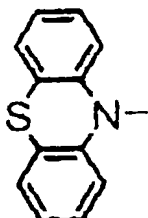
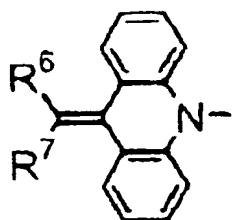
【化9】



20



30



(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  はアルキル基、芳香族炭化水素基、または水素原子を示す。)

なお、これらはいずれも置換基を有していても良い。

【0041】

前記一般式 (I) で表される本発明の2,7-ジアミノナフタレン化合物において、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^1$  と  $R^2$  が結合して形成する環、および  $R^3$  と  $R^4$  が結合して形成する環のうち少なくとも1つは、3環以上が縮合してなる、置換基を有していても良い芳香族縮合環基である。該芳香族縮合環基を有することにより、化合物のT<sub>g</sub>が上昇するため、例えば後述する有機電界発光素子の層に使用した場合に、素子の耐熱性が向上し、好ましい。

【0042】

50

なお、化合物における正電荷の非局在化の点からは、 $R^1 \sim R^4$  から選ばれた少なくとも1つが、3環以上が縮合してなる、置換基を有していても良い芳香族縮合環基である場合がより好ましい。

【 0 0 4 3 】

該芳香族縮合環基としては、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、フルオレニル基、ピレニル基などの、5員環～6員環の3環以上、好ましくは4環以上、また通常は5環以下の縮合環からなる芳香族炭化水素基や、アクリジニル基、フェナントリジニル基、ベンゾカルバゾリル基などの、5員環～6員環の3環以上、好ましくは4環以上、また通常は5環以下の縮合環からなる芳香族複素環基などが挙げられる。

【 0 0 4 4 】

該縮合環の中でも、より好ましいものは芳香族炭化水素環が縮合したものであり、特に好ましいものはフェナントリル基である。フェナントリル基を有することにより、該化合物を含む層を有する有機電界発光素子の、連続駆動特性が飛躍的に向上する。

10

【 0 0 4 5 】

該芳香族縮合環基が結合する位置としては、 $R^1 \sim R^4$  のいずれであっても良いが、 $R^1$  または  $R^2$  と、 $R^3$  または  $R^4$  とに、各々1つずつ有している場合が特に好ましい。

【 0 0 4 6 】

また、合成上は  $-NR^1R^2$  と  $-NR^3R^4$  が等しい、対称性の高い化合物が好ましいが、 $-NR^1R^2$  と  $-NR^3R^4$  を異なる基とすることにより、該化合物を含む薄膜の非晶性が高まるという利点があり、このような非対象の化合物も好ましい。

20

【 0 0 4 7 】

$R^1 \sim R^4$  の芳香族基、 $R^1$  と  $R^2$  あるいは  $R^3$  と  $R^4$  が結合して形成する環、および上記芳香族縮合環基が有しうる置換基としては、特に制限はないが、例えば、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等の炭素数1～10のアルキル基、ビニル基等の炭素数2～11のアルケニル基、エチニル基等の炭素数2～11のアルキニル基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数2～11のアルコキシアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ジメチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、エチルメチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；メチルフェニルアミノ基などのアルキルアリールアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基、*N*-カルバゾリル基等のジアリールアミノ基；アセチル基等の炭素数2～11のアシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～11のアルコキシカルボニル基；フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、ピレニル基、フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基等の芳香族炭化水素基；チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ベンゾカルバゾリル基、ピリジル基、キノリル基、キノキサリル基等の芳香族複素環基、から選ばれた1以上の置換基が挙げられ、これらはさらに置換されても良い。更なる置換基としては、特に制限はないが、例えば上述のアルキル基、芳香族炭化水素基などが挙げられる。これらの置換基は  $R^1 \sim R^4$  等の環上に2以上導入されていても良く、その場合において、置換基の位置は任意であり、また、複数の置換基は互いに同一であっても異なるものであっても良い。

30

40

【 0 0 4 8 】

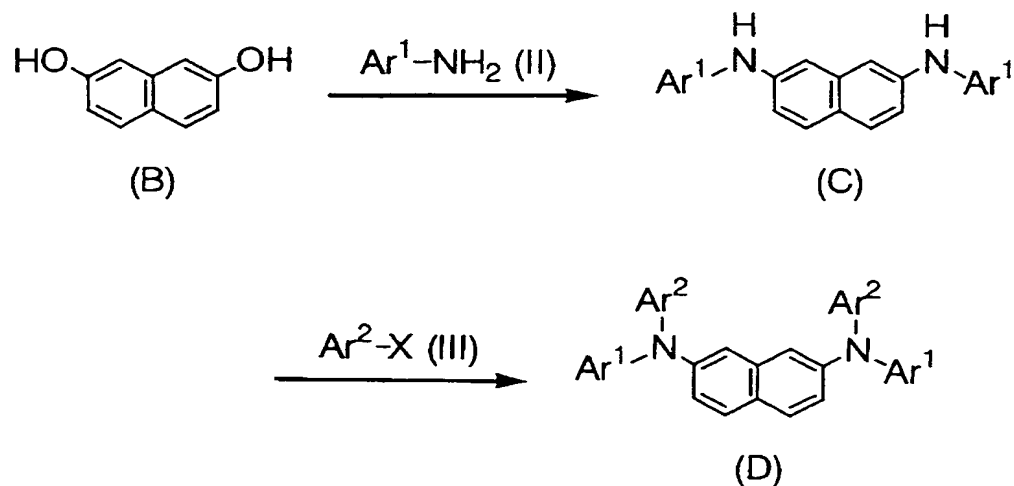
$R^1 \sim R^4$  における芳香族基、 $R^1$  と  $R^2$  あるいは  $R^3$  と  $R^4$  が結合して形成する環、および前記芳香族縮合環基、が有し得る置換基として、上記の中でも好ましいのはメチル基、フェニル基、トリル基、*t*-ブチル基、ビフェニル基、エチル基である。

【 0 0 4 9 】

このような本発明の2,7-ジアミノナフタレン化合物のうち、対象な化合物は、例えば2,7-ジヒドロキシナフタレン(B)を出発原料にして以下のように簡便に合成される。

【 0 0 5 0 】

【化 1 0】



10

【 0 0 5 1】

即ち、まず 2, 7-ジヒドロキシナフタレン (B) と一般式 (II) で表される芳香族アミンとを 1 : 2 のモル比で脱水反応させる。得られた一般式 (C) で表される中間体を、一般式 (III) で表される芳香族ハロゲン化物と反応させることにより、一般式 (D) で表される本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物が得られる。なお、上記一般式 (II), (C), (III), (D) 中、 $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  は、各々独立に、置換基を有していても良い芳香族基を表す。但し、 $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  のうちの少なくとも 1 方は、3 環以上が縮合してなる、置換基を有していても良い芳香族縮合環基を表す。X はヨウ素、臭素、塩素等のハロゲン原子である。

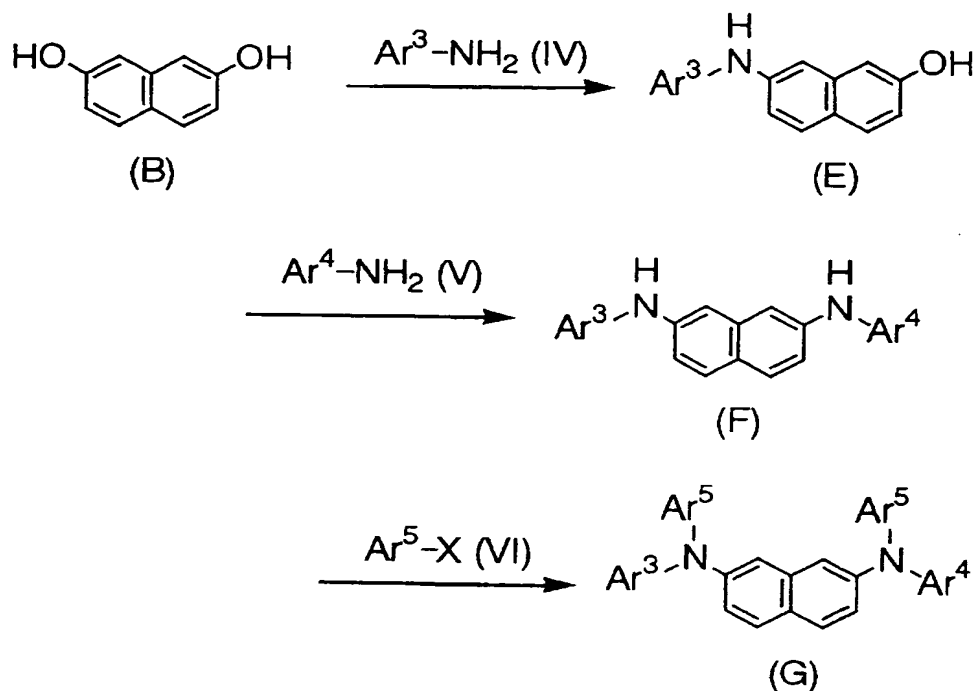
20

【 0 0 5 2】

また、非対称型の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物であれば、以下に示すようにして、2 種類の芳香族アミンを用い、これらを 2, 7-ジヒドロキシナフタレン (B) に段階的に反応させることにより、合成することができる。

【 0 0 5 3】

【化 1 1】



10

20

【 0 0 5 4 】

即ち、まず、2, 7-ジヒドロキシナフタレン (B) と一般式 (IV) で表される芳香族アミンとを 1 : 1 のモル比で脱水反応させる。続いて、得られた一般式 (E) で表される中間体と一般式 (V) で表される芳香族アミンとを 1 : 1 のモル比で脱水反応させる。得られた一般式 (F) で表される中間体を、一般式 (VI) で表される芳香族ハロゲン化物と反応させることにより、一般式 (G) で表される本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物が得られる。なお、一般式 (IV) ~ (VI), (E), (F), (G) 中、 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^5$  は、各々独立に、置換基を有していても良い芳香族基を表す。但し、 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^5$  のうちの少なくとも 1 つは、3 環以上が縮合してなる、置換基を有していても良い芳香族縮合環基を表す。X はヨウ素、臭素、塩素等のハロゲン原子である。

30

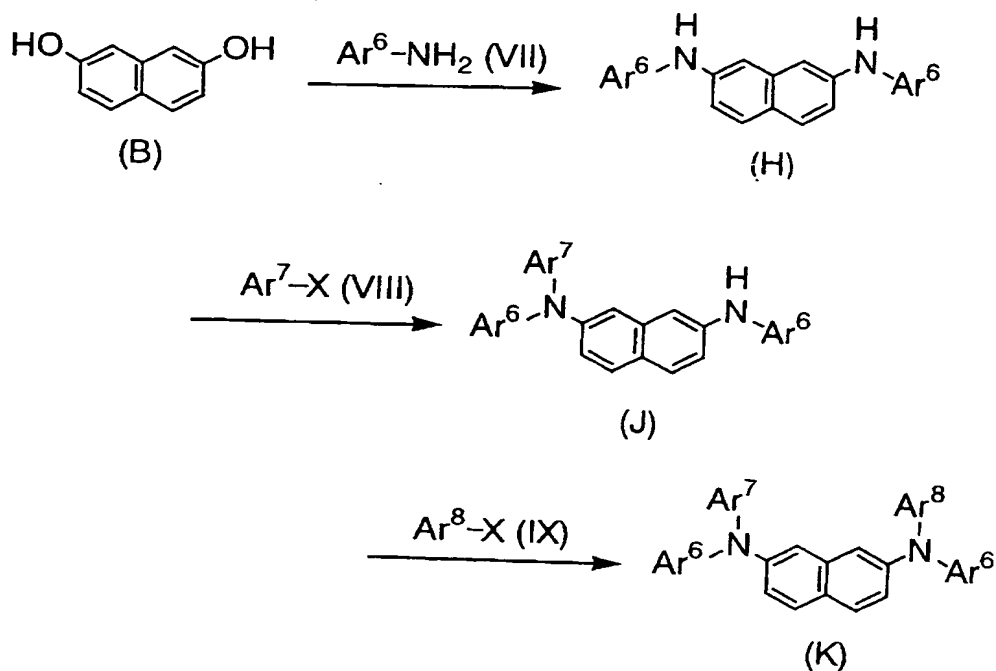
【 0 0 5 5 】

非対象な 2, 7-ジアミノナフタレン化合物はまた、以下のようにして 2 種類の芳香族ハロゲン化物を用い、これらを段階的に反応させることにより、合成することもできる。

【 0 0 5 6 】



【化 1 2】



10

20

【 0 0 5 7 】

即ち、2, 7-ジヒドロキシナフタレン (B) と一般式(VII)で表される芳香族アミンとを1 : 2のモル比で脱水反応させる。得られた一般式(H)で表される中間体を、一般式(VIII)で表される芳香族ハロゲン化物と1 : 1のモル比で反応させる。得られた一般式(J)で表される中間体を、一般式(IX)で表される芳香族ハロゲン化物と1 : 1のモル比で反応させることにより、一般式(K)で表される本発明の2, 7-ジアミノナフタレン化合物が得られる。なお、一般式(VII)~(IX), (H), (J), (K)中、 $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^8$ は、各々独立に、置換基を有していても良い芳香族基を表す。但し、 $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^8$ のうちの少なくとも一つは、3環以上が縮合してなる、置換基を有していても良い芳香族縮合環基を表す。Xはヨウ素、臭素、塩素等のハロゲン原子である。

30

【 0 0 5 8 】

前記一般式(I)において、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ 、あるいは $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ とが結合して環を形成している2, 7-ジアミノナフタレン化合物であれば、上述のようにして製造された2, 7-ジアミノナフタレン化合物のアミン基上の置換基について、縮合反応を行う、または2, 7-ジヒドロキシナフタレン(B)と環状の2級アミンを反応させることによって得られる。

【 0 0 5 9 】

前記一般式(I)で表される本発明の2, 7-ジアミノナフタレン化合物の分子量は、通常、下限が450程度、好ましくは500程度であり、上限は通常1500程度、好ましくは1000程度である。この下限値を下回るとTgが低下する虞があり、また上限を超えると蒸着による成膜が困難になる可能性がある。

40

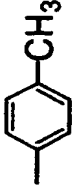
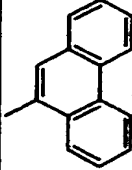
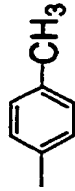
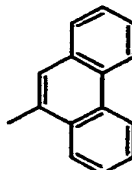
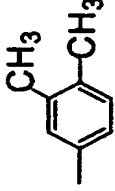
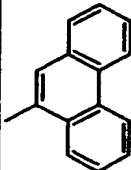
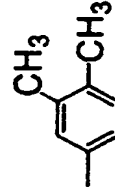
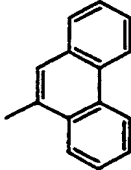
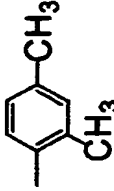
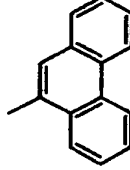
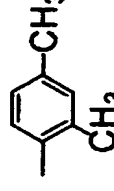
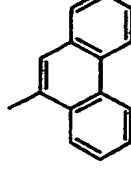
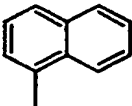
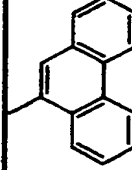
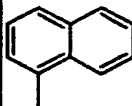
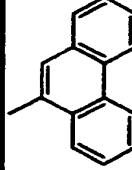
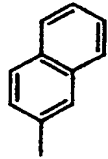
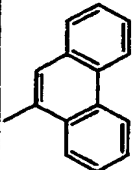
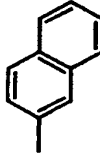
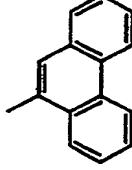
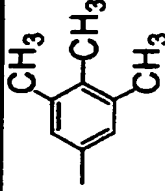
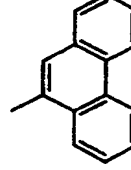
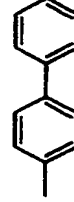
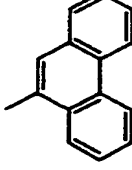
【 0 0 6 0 】

前記一般式(I)で表される本発明の2, 7-ジアミノナフタレン化合物の好ましい具体例を以下の表-1(No. 1~No. 94)に示すが、これらに限定するものではない。

【 0 0 6 1 】

【表 1】

表一1

番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
1				
2				
3				
4				
5				
6				

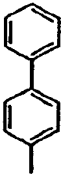
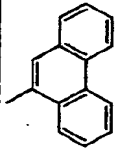
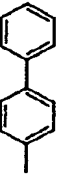
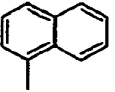
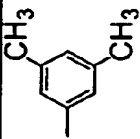
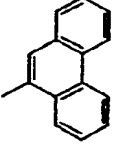
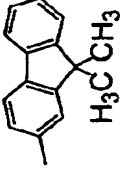
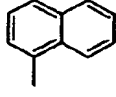
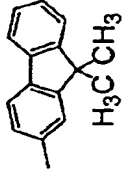
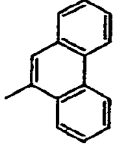
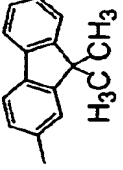
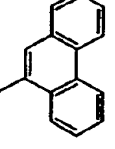
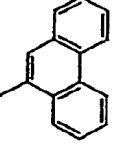
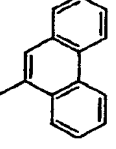
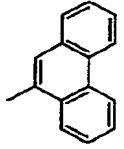
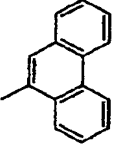
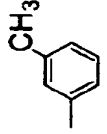
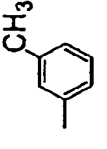
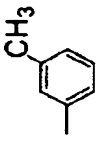
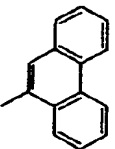
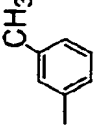
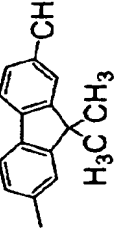
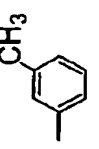
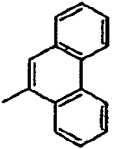
10

20

30

40

【表 2】

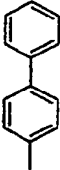
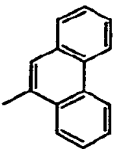
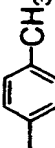
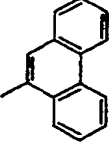
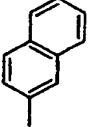
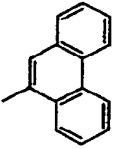
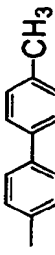
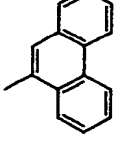
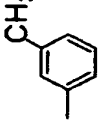
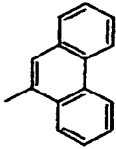
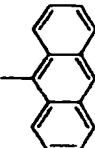
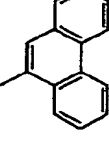
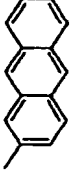
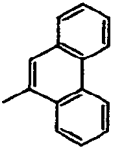
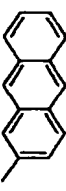
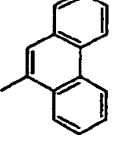
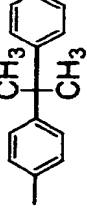
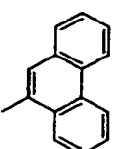

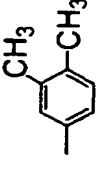
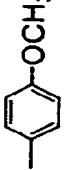
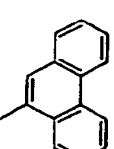
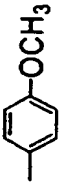
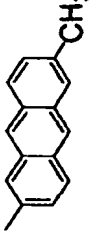
番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
7				
8				
9				
10				
11				
12				

10

20

30

【表 3】

番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
13				
14				
15				
16				
17				
18				

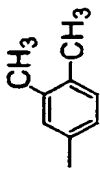
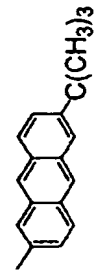
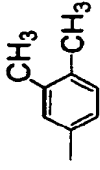
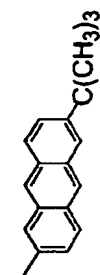
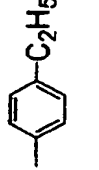
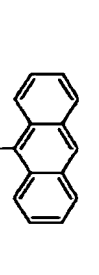
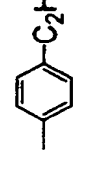
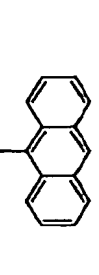
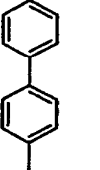
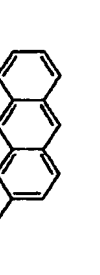
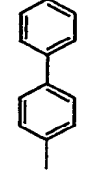
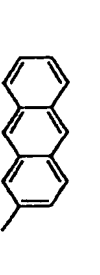
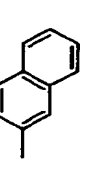
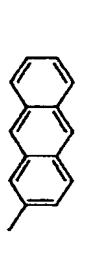
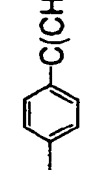
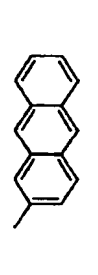
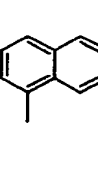
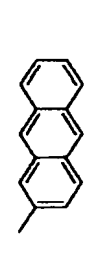
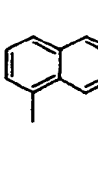
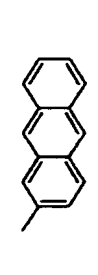
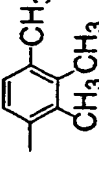
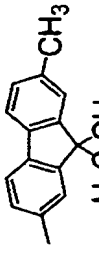
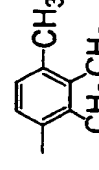
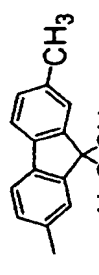
10

20

30

40

【表 4】

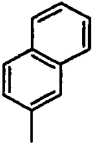
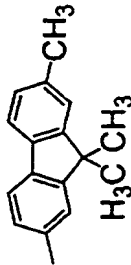
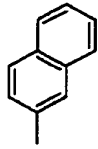
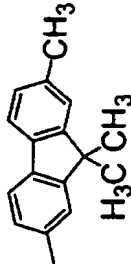
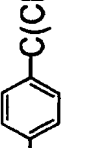
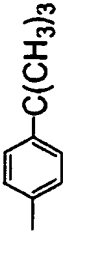
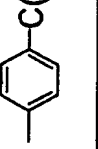
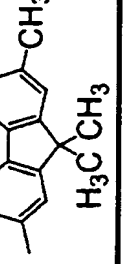
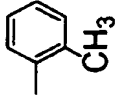
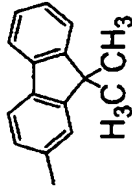
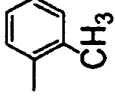
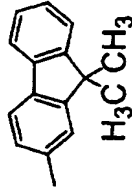
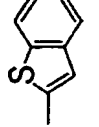
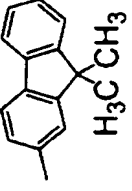
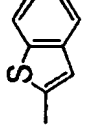
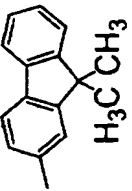
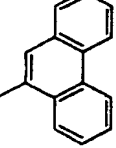
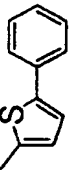
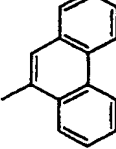
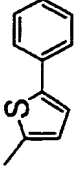
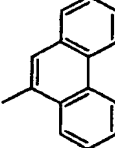
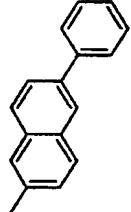
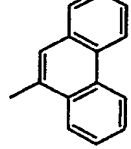
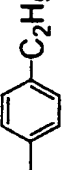
番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
19				
20				
21				
22				
23				
24				

10

20

30

【表 5】

番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
25				
26				
27				
28				
29				
30				

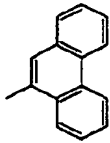
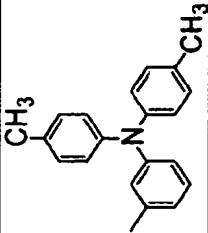
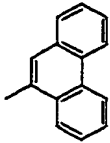
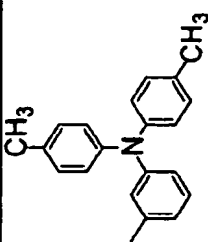
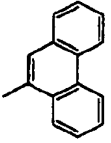
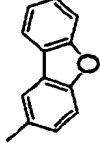
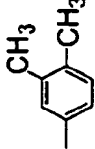
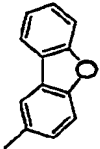

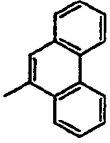
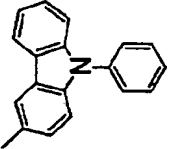
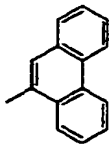
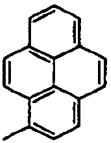
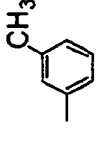
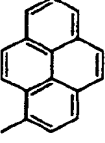
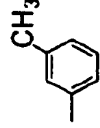
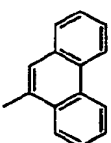
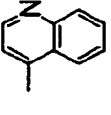
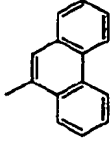
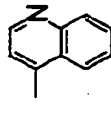
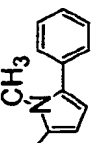
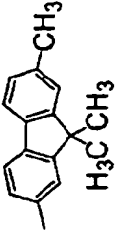
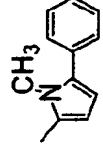
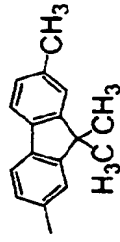
10

20

30

40

【表 6】

番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
31				
32				
33				
34				
35				
36				

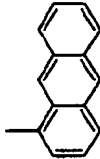
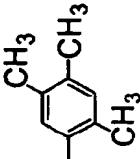
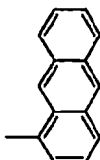
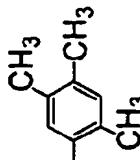
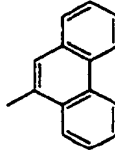
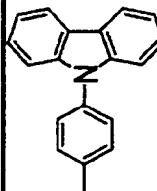
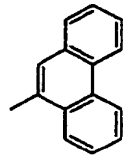
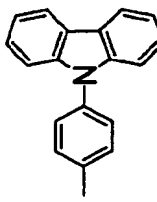

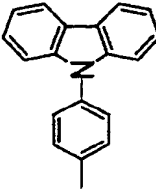

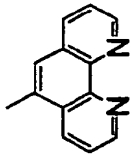
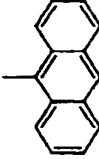

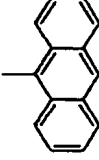

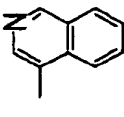
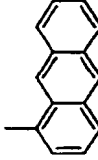
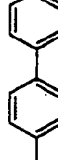
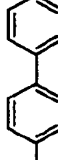
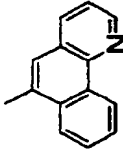
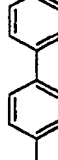
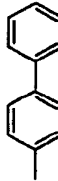
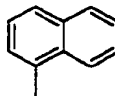
10

20

30

40

【表 7】

番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
37				
38				
39				
40				
41				
42				

10

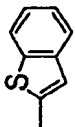
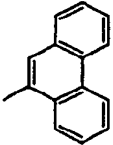
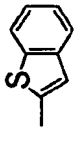
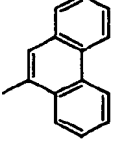
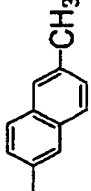
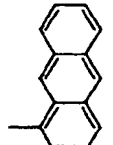
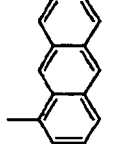
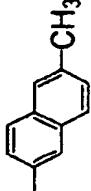
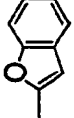
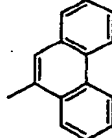
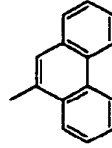
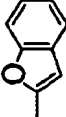
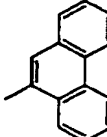
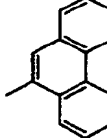
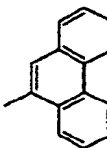
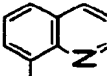
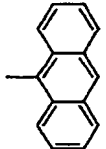
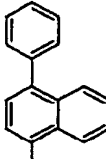


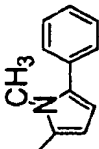
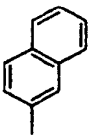
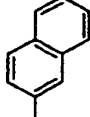
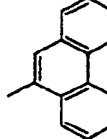
20

30

40



【表 8】

番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
43				
44				
45				
46				
47				
48				

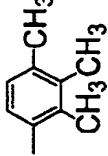
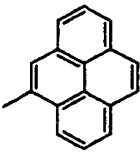
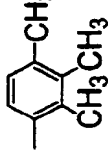
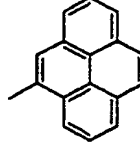
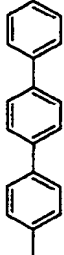
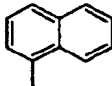
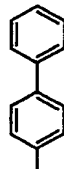
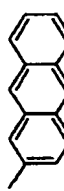
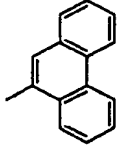
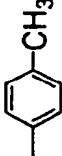
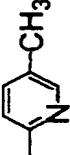
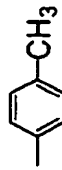
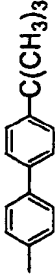
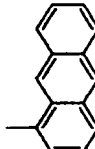
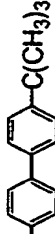
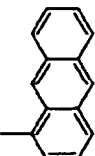
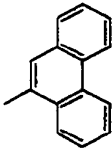

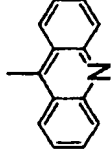

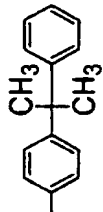
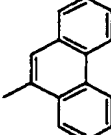
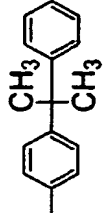
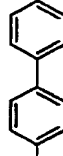
10

20

30

40

[ 表 9 ]

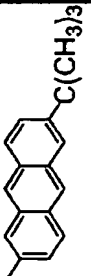
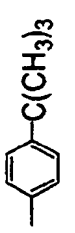
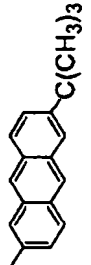

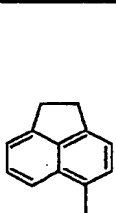
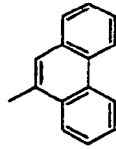
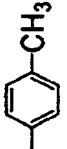
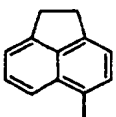
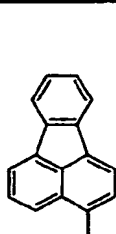
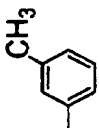
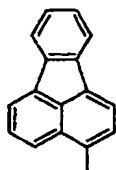
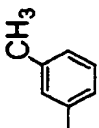
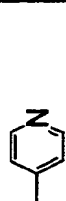
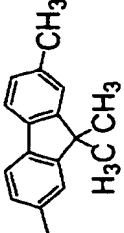

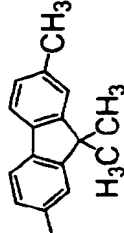
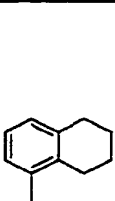
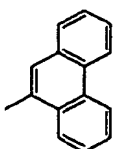
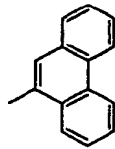
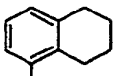

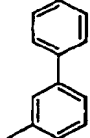
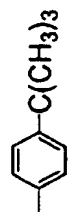
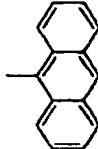
番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
49				
50				
51				
52				
53				
54				

10

20

30

【表 1 0】

番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
55				
56				
57				
58				
59				
60				

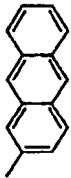
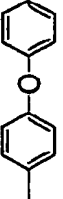
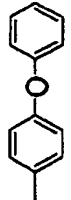
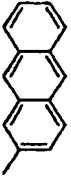
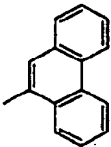

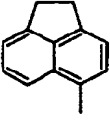

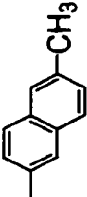
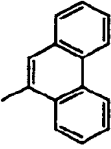
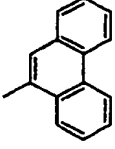
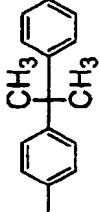
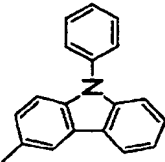
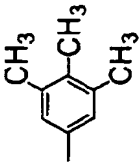
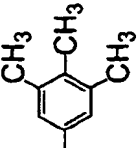
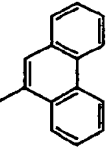
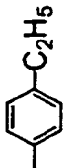
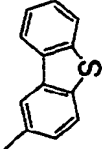
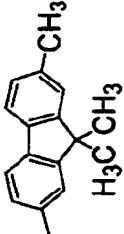
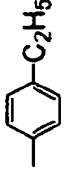
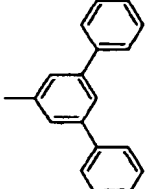
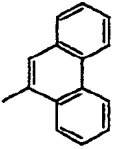
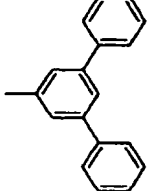
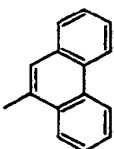
10

20

30

40

【表 1 1】

番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
61				
62				
63				
64				
65				
66				

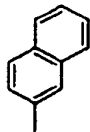
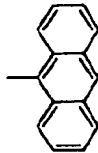
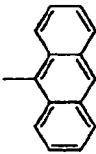

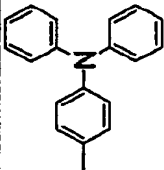
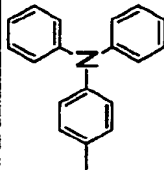
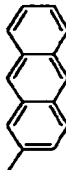
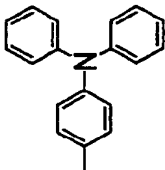

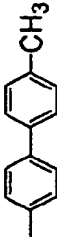
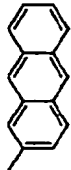

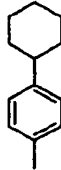
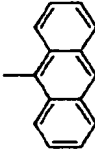
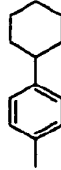

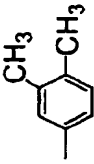
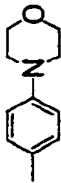
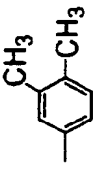

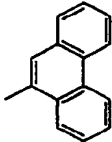
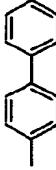
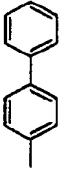
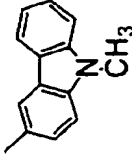
10

20

30

40

【表 1 2】

番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
67				
68				
69				
70				
71				
72				

10

20

30

10

20

30

【表 1 4】

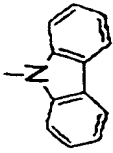
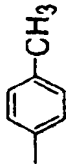
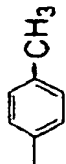
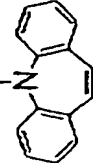
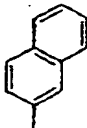

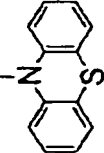
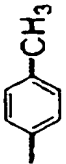

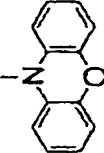
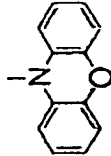
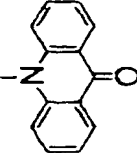
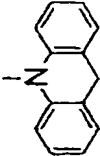
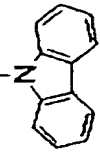
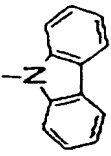
番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
79				
80				
81				
82				
83				
84				
85				

10

20

30

【表 1 5】

番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
86				
87				
88				
89				
90				
91				

10

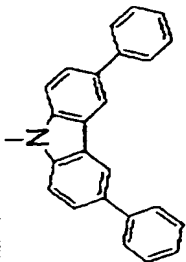
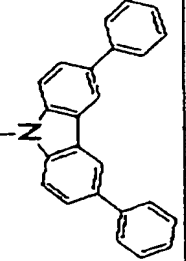
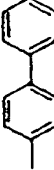
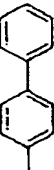
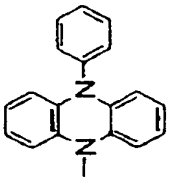
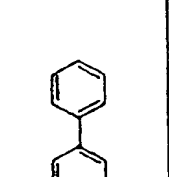
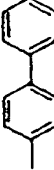
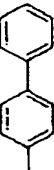
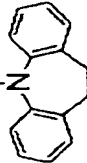



20

30

40



【表 1 6】

番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
92				
93				
94				

10

20

30

40

【 0 0 7 7 】

前記一般式 ( I ) で表される本発明の 2 , 7 - ジアミノナフタレン化合物は、高い電荷輸送性を有するため、電荷輸送性材料として電子写真感光体、有機電界発光素子、光電変換素子、有機太陽電池、有機整流素子等に好適に使用できる。特に正孔輸送性に優れることから電子輸送性の化合物として好適である。

50

【 0 0 7 8 】

また、前記一般式 ( I ) で表される本発明の 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物を用いることにより、耐熱性に優れ、長期間安定に駆動 ( 発光 ) する有機電界発光素子が得られるため、有機電界発光素子材料としても好適である。

【 0 0 7 9 】

次に、このような本発明の 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物を用いて構成される本発明の有機電界発光素子について説明する。

本発明の有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に発光層を有し、前記一般式 ( I ) で表される本発明の 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物を含有する層を有することを特徴とする。

10

本発明の有機電界発光素子において、この 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物は、有機電界発光素子におけるいずれの層に含有されていても良いが、好ましくは陽極と発光層との間の正孔輸送性の層に含有される。

【 0 0 8 0 】

本発明の有機電界発光素子において、同一の層内に 2 種以上の前記 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物が含有されていても良く、また、2 以上の層にこの 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物が含有されていても良い。このような場合、これらの層に含有される 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物は同一のものであっても異なるものであっても良い。

【 0 0 8 1 】

なお、本発明の有機電界発光素子において、陽極 - 発光層間の層が、1 つの場合にはこれを「正孔輸送層」と称し、2 つ以上の場合には陽極に接している層を「陽極バッファ層」、それ以外の層を総称して「正孔輸送層」と称す。

20

【 0 0 8 2 】

以下に、図面を参照して、前記一般式 ( I ) で表される本発明の 2, 7 - ジアミノナフタレン化合物を正孔輸送層に含有する場合を例に、本発明の有機電界発光素子の実施の形態を詳細に説明する。

【 0 0 8 3 】

図 1 ~ 図 3 は本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であるが、本発明の有機電界発光素子は、何ら図示のものに限定されるものではない。図 1 ~ 図 3 において、1 は基板、2 は陽極、3 は陽極バッファ層、4 は正孔輸送層、5 は発光層、6 は電子輸送層、7 は陰極を各々表わす。

30

【 0 0 8 4 】

基板 1 は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板を用いる場合には、その少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

40

【 0 0 8 5 】

基板 1 上には陽極 2 が設けられる。陽極 2 は正孔輸送層 4 への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極 2 は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウムおよび／またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ ( 3 - メチルチオフェン )、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極 2 は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより形成されることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などを用いて陽極 2 を形成する場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板 1 上に塗布することにより陽極 2 を形成することもできる。更に、導電性高分子を用いて陽極 2

50

を形成する場合には、電解重合により直接基板 1 上に薄膜を形成したり、基板 1 上に導電性高分子溶液を塗布して陽極 2 を形成することもできる (Appl. Phys. Lett., 60 巻, 27 11 頁, 1992 年)。陽極 2 は異なる材料からなる層を積層して形成された積層構造を有するものであっても良い。

【 0 0 8 6 】

陽極 2 の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常 60 % 以上、好ましくは 80 % 以上とすることが望ましく、この場合、陽極 2 の厚みの下限は通常 5 nm 好ましくは 10 nm であり、上限は通常 1000 nm 好ましくは 500 nm である。不透明で良い場合は陽極 2 の厚みは任意であり、例えば金属等で形成して基板 1 を兼ねても良い。

10

【 0 0 8 7 】

図 1 の有機電界発光素子では、陽極 2 の上に正孔輸送層 4 が設けられている。

正孔輸送層 4 の材料に要求される条件としては、陽極 2 からの正孔注入効率が高く、注入された正孔を効率良く輸送することが可能で、かつ、発光層 5 に正孔を効率良く受け渡しすることができる材料であることが必要である。そのためには正孔移動度が大きく、適度なイオン化ポテンシャルを有し、可視光の光に対して透明性が高く、さらに、容易には結晶化しない安定な非晶質膜を形成することができ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。従って、4.9 ~ 5.3 eV 程度のイオン化ポテンシャルを有し、可視光領域の吸収が小さく、フロンティア電子軌道が広く非局在化し、さらに、高いガラス転移温度  $T_g$  を有する材料が好ましい。

20

【 0 0 8 8 】

前記一般式 (I) で表される本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物はこれらの条件を十分に満たすため、本発明の有機電界発光素子においては、本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物を陽極 2 と後述する発光層 5 との間に設けられる正孔注入・輸送性の層形成材料として使用することが好ましい。

【 0 0 8 9 】

なお、イオン化ポテンシャルは物質の HOMO (最高被占分子軌道) レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、光電子分光法で直接測定されるか、あるいは電気化学的に測定した酸化電位を基準電極に対して補正しても求められる。後者の方法の場合は、例えば、飽和甘コウ電極 (SCE) を基準電極として用いたとき、

30

イオン化ポテンシャル = 酸化電位 (vs. SCE) + 4.3 eV

で表される ("Molecular Semiconductors", Springer-Verlag, 1985 年, 98 頁)。

【 0 0 9 0 】

一般式 (I) で表される本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物を含む正孔輸送層 4 は、塗布法あるいは真空蒸着法により前記陽極 2 上に形成される。塗布法による場合には、本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物を溶媒に溶解し、さらに必要によりこれに正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加して調製した塗布溶液を用い、公知の湿式成膜法により陽極 2 上に層形成すれば良い。ここで、湿式成膜法としては、スプレー法、印刷法、スピンコート法、ディップコート法、ダイコート法などの通常の塗布法や、インクジェット法、スクリーン印刷法など各種印刷法等が

40

【 0 0 9 1 】

バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が用いられる。正孔輸送層 4 に占めるバインダー樹脂量が多いと正孔移動度が低下するので、バインダー樹脂は正孔輸送層 4 中の含有量が 50 重量 % 以下となるように用いるのが好ましい。

【 0 0 9 2 】

真空蒸着法による場合には、本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物を収容したルツボを真空容器内に設置し、陽極 2 をルツボに対向させて配置する。この真空容器内を真空ポンプで  $10^{-4}$  Pa 程度にまで排気した後、ルツボを加熱して 2, 7-ジアミノナフ

50

タレン化合物を蒸発させ、発生した蒸気を陽極 2 上に蒸着させる。

【 0 0 9 3 】

なお、正孔輸送層 4 は、本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物の 1 種を単独で使用して形成しても良く、必要に応じて 2 種以上を混合して形成しても良い。また、本発明の素子の性能を損なわない範囲で本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物以外の芳香族アミン等を含有していても良い。正孔輸送層 4 には、さらに、アクセプタとして、芳香族カルボン酸の金属錯体および／または金属塩（特開平 4-320484 号公報）、ベンゾフェノン誘導体およびチオベンゾフェノン誘導体（特開平 5-295361 号公報）、フラーレン類（特開平 5-331458 号公報）等を  $10^{-3}$  ～ 10 重量 % の濃度でドーブして、フリーキャリアとしての正孔を生成させても良い。このようにすると一般に駆動電圧を低くすることができ、さらに、本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物が有する、優れた特性を損なわない限りにおいて、この正孔輸送層 4 には公知の正孔輸送材料を併用しても良い。

【 0 0 9 4 】

この公知の正孔輸送性材料としては、例えば、1,1-ビス（4-ジ-p-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、4,4'-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニルで代表される 2 個以上の 3 級アミンを含み 2 個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン（特開平 5-234681 号公報）、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン（米国特許第 4,923,774 号）、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）ビフェニル-4,4'-ジアミン等、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物、スチリル構造を有する芳香族ジアミン（特開平 4-290851 号公報）、チオフェン基で芳香族 3 級アミンユニットを連結したもの（特開平 4-304466 号公報）、スターバースト型芳香族トリアミン（特開平 4-308688 号公報）、フルオレン基で 3 級アミンを連結したもの（特開平 5-25473 号公報）、トリアミン化合物（特開平 5-23945 号公報）、ビスジピリジルアミノビフェニル、N,N,N'-トリフェニルアミン誘導体（特開平 6-1972 号公報）、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン（特開平 7-138562 号公報）、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体（特開平 7-252474 号公報）、シラザン化合物（米国特許第 4,950,950 号公報）、シラナミン誘導体（特開平 6-49079 号公報）、ホスファミン誘導体（特開平 6-25659 号公報）などが挙げられる。これらの化合物は、単独で用いても良いし、必要に応じて 2 種以上を混合して用いても良い。

【 0 0 9 5 】

正孔輸送層 4 中の本発明の 2, 7-ジアミノナフタレン化合物の含有量は該層中 50 重量 % 以上であることが好ましく、80 重量 % 以上であることがより好ましい。

【 0 0 9 6 】

正孔輸送層 4 の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上であり、また通常 300 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【 0 0 9 7 】

図 1 に示す素子において、正孔輸送層 4 の上には発光層 5 が設けられる。発光層 5 は、電界を与えられた電極間において、陽極 2 から注入されて正孔輸送層 4 を移動する正孔と、陰極 7 から注入されて電子輸送層 6 を移動する電子との再結合により励起されて強い発光（蛍光または燐光）を示す発光性化合物を主成分として形成される。この発光性化合物は、安定な薄膜形状を有し、固体状態で高い（発光の）量子収率を示し、正孔および／または電子を効率良く輸送することができるものであることが必要である。更に電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【 0 0 9 8 】

このような条件を満たし、蛍光を示す発光層を形成する化合物としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの錯体化合物（特開昭 59-194393 号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの錯体化合物（特開平 6-322362 号公報）、ビススチリルベンゼン誘導体（特開平 1-245087 号公報、同 2-222484 号公報）、ビススチリルアリーレン誘導体（特

開平2-247278号公報)、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの金属錯体(特開平8-315983号公報)、シロール誘導体等が挙げられる。また、前述の正孔輸送性材料のうち、発光性を有する芳香族アミン系化合物も発光層材料として用いることができる。これらの発光層材料は、通常は真空蒸着法により正孔輸送層4上に積層される。

【0099】

素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザー用蛍光色素をドーブすること(J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年)等が行われている。このドーピング手法は、発光層5にも適用でき、ドーブ用材料としては、クマリン以外にも各種の蛍光色素が使用できる。青色発光を与える蛍光色素としては、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリンおよびそれらの誘導体等が挙げられる。緑色蛍光色素としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体等が挙げられる。黄色蛍光色素としては、ルブレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。赤色蛍光色素としては、DCM系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサントン誘導体、アザベンゾチオキサントン等が挙げられる。

【0100】

上記のドーブ用蛍光色素以外にも、ホスト材料に応じて、レーザー研究、8巻、694頁、803頁、958頁(1980年);同9巻、85頁(1981年)、に列挙されている蛍光色素などを、発光層用のドーブ材料として使用することができる。

【0101】

ホスト材料に対して上記蛍光色素がドーブされる量は、 $10^{-3}$ 重量%以上が好ましく、また10重量%以下が好ましい。ドーブ量が $10^{-3}$ 重量%未満では素子の発光効率向上に寄与できない場合があり、10重量%を超えると濃度消光が起き、発光効率の低下に至る可能性がある。

【0102】

一方、燐光発光を示す発光層は、通常、燐光性ドーバントとホスト材料を含んで形成される。燐光性ドーバントとしては、例えば周期表7ないし11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体が挙げられ、該金属錯体のT<sub>1</sub>(最低励起三重項準位)より高いT<sub>1</sub>を有する電荷輸送性有機化合物をホスト材料として使用することが好ましい。

【0103】

周期表7ないし11族から選ばれる金属を含む燐光性有機金属錯体における、該金属として好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、および金が挙げられる。

【0104】

燐光発光を示す発光層に使用されるホスト材料としては、蛍光発光を示す発光層に使用されるホスト材料として前述した材料の他に、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールピフェニルなどのカルバゾール誘導体(WO 00/70655号公報)、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(USP 6, 303, 238号公報)、2, 2', 2''-(1, 3, 5-ベンゼントリル)トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール](Appl. Phys. Lett., 78巻, 1622項, 2001)、ポリビニルカルバゾール(特開2001-257076号公報)等が挙げられる。

【0105】

さらに本発明の有機電界発光素子における発光層5は、ホスト材料および燐光性ドーバントと共に、前述の蛍光色素を含有していてもよい。

【0106】

発光層5中にドーバントとして含有される有機金属錯体の量は、0.1重量%以上が好ましく、また30重量%以下が好ましい。この量が0.1重量%未満では素子の発光効率向上に寄与できない場合があり、30重量%を超えると有機金属錯体同士が2量体を形成する等の理由で濃度消光が起き、発光効率の低下に至る可能性がある。

【0107】

10

20

30

40

50

燐光発光を示す発光層における燐光性ドーパントの量は、従来の蛍光（１重項）を用いた素子において、発光層に含有される蛍光性色素（ドーパント）の量より、若干多い方が好ましい傾向がある。また燐光性ドーパントと共に蛍光色素が発光層中に含有される場合、該蛍光色素の量は、０．０５重量％以上が好ましく、０．０５重量％以上がより好ましく、また１０重量％以下が好ましく、２重量％以下がより好ましい。

【０１０８】

発光層５の膜厚は、通常３ｎｍ以上、好ましくは５ｎｍ以上であり、また通常２００ｎｍ以下、好ましくは１００ｎｍ以下である。

【０１０９】

発光層５も正孔輸送層４と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。 10

以下に、上述の蛍光色素および／または燐光色素（燐光性ドーパント）を発光層のホスト材料にドーピングする方法を説明する。

【０１１０】

塗布の場合は、前記発光層ホスト材料と、ドーピング用色素、さらに必要により、電子のトラップや発光の消光剤とならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により正孔輸送層４上に塗布し、乾燥して発光層５を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔／電子移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常発光層５中の含有量で５ 20 ０重量％以下が好ましい。

【０１１１】

真空蒸着法の場合には、前記ホスト材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、ドーピングする色素を別のルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$  Pa程度にまで排気した後、各々のルツボを同時に加熱してホスト材料と色素を蒸発させ、ルツボと向かい合って置かれた基板上に層を形成する。また、他の方法として、上記の材料を予め所定比で混合したものを同一のルツボを用いて蒸発させても良い。

【０１１２】

上記各ドーパントが発光層５中にドーピングされる場合、発光層５の膜厚方向において均一にドーピングされていても良く、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。例えば、正 30 孔輸送層４側の界面近傍にのみドーピングしたり、逆に、陰極７側の界面近傍にのみドーピングしても良い。

【０１１３】

なお、発光層５は、本発明の性能を損なわない範囲で上記以外の成分を含んでいてもよい。

【０１１４】

図１に示す素子において、発光層５の上に設けられる陰極７は、直接あるいは任意の層を介して発光層５に電子を注入する役割を果たす。陰極７として用いられる材料は、前記陽極２に使用される材料を用いることが可能であるが、効率良く電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミ 40 ニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、アルミニウム－リチウム合金等の低仕事関数の合金電極が挙げられる。

【０１１５】

陰極７の膜厚は通常、陽極２と同様である。低仕事関数金属から成る陰極７を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増すため好ましい。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【０１１６】

正孔注入の効率を更に向上させ、かつ、有機層全体の陽極２への付着力を改善させる目 50

的で、図 2, 3 に示す如く、正孔輸送層 4 と陽極 2 との間に陽極バッファ層 3 を挿入することも行われている。陽極バッファ層 3 を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果がある。陽極バッファ層 3 に用いられる材料に要求される条件としては、陽極 2 とのコンタクトが良く均一な薄膜を形成することができ、熱的に安定、すなわち、融点および T<sub>g</sub> が高く、融点としては 300℃ 以上、T<sub>g</sub> としては 100℃ 以上が要求される。更に、イオン化ポテンシャルが低く陽極 2 からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

【 0 1 1 7 】

この目的のために、これまでに、銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物（特開昭 63-295695 号公報）、ポリアニリン（Appl. Phys. Lett., 64 巻、1245 頁、1994 年）、ポリチオフェン（Optical Materials, 9 巻、125 頁、1998 年）等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜（Synth. Met., 91 巻、73 頁、1997 年）や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（J. Phys. D, 29 巻、2750 頁、1996 年）が報告されている。

【 0 1 1 8 】

また、正孔注入・輸送性の低分子有機化合物と電子受容性化合物を含有する層（特開平 11-251067 号公報、特開 2000-159221 号公報等に記載）や、芳香族アミノ基等を含有する非共役系高分子化合物に、必要に応じて電子受容性化合物をドーピングした層（特開平 11-135262 号公報、特開平 11-283750 号公報、特開 2000-36390 号公報、特開 2000-150168 号公報、特開平 2001-223084 号公報、および WO 97/33193 号公報など）、またはポリチオフェン等の導電性ポリマーを含む層（特開平 10-92584 号公報）なども挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 1 9 】

上記陽極バッファ層 3 材料としては、低分子・高分子いずれの化合物を用いることも可能である。

【 0 1 2 0 】

陽極バッファ層 3 の場合も、正孔輸送層 4 と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、さらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマ CVD 法が用いられる。

【 0 1 2 1 】

以上の様にして形成される陽極バッファ層 3 の膜厚は、低分子化合物を用いて形成される場合、下限は通常 3 nm、好ましくは 10 nm 程度であり、上限は通常 100 nm、好ましくは 50 nm 程度である。また高分子化合物を用いて形成される陽極バッファ層 3 の膜厚の下限は通常 5 nm、好ましくは 10 nm 程度であり、上限は通常 1000 nm、好ましくは 500 nm 程度である。

【 0 1 2 2 】

素子の発光効率を更に向上させることを目的として、図 3 に示す如く、発光層 5 と陰極 7 の間に電子輸送層 6 を設けても良い。電子輸送層 6 は、電界を与えられた電極間において陰極 7 から注入された電子を効率良く発光層 5 の方向に輸送することができる化合物より形成される。

【 0 1 2 3 】

電子輸送層 6 に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極 7 からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率良く輸送することができる化合物であることが必要である。

【 0 1 2 4 】

このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの錯体化合物（特開昭 59-194393 号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの錯体化合物、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-または 5-ヒドロキシフラボン錯体化合物、ベンゾオキサゾール錯体化合物、ベンゾチアゾール錯体化合物、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第 5,645,948 号）、キノキサリ

10

20

30

40

50

ン化合物（特開平6-207169号公報）、フェナントロリン誘導体（特開平5-331459号公報）、2-1-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。

【0125】

電子輸送層6の膜厚は、通常5nm以上、好ましくは10nm以上であり、また通常200nm以下、好ましくは100nm以下である。

【0126】

電子輸送層6は、正孔輸送層4と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により発光層5上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

【0127】

更に、陰極7と図1、2の発光層5との界面、または陰極7と図3の電子輸送層6との界面に、LiF、MgF<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>Oなどの極薄絶縁膜（膜厚0.1～5nm）を挿入すること、素子の効率を向上させる有効な方法である（Appl.Phys.Lett.,70巻,152頁,1997年；特開平10-74586号公報；IEEE Trans.Electron.Devices,44巻,1245頁,1997年）。

【0128】

本発明の有機電界発光素子は、上述した各層の他にも、陽極と陰極との間に任意の層を有していても良い。例えば、発光層で再結合しなかった正孔が陰極側へ通り抜けるのを阻止するべく、発光層の陰極側界面に接するように正孔阻止層を設けたり、電子輸送層や正孔輸送層を、各々複数の層を積層することにより構成してもよい。また層構成についても、図1とは逆の構造、即ち、基板上1に陰極7、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2、3に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

【0129】

本発明の有機電界発光素子は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

【0130】

このような有機電界発光素子によれば、正孔輸送層4に、正孔注入輸送能が高く、かつ、発光層界面との障壁も少なく、さらに、高いT<sub>g</sub>を有し、容易には結晶化しない本発明の2,7-ジアミノナフタレン化合物を含有させることにより、電流効率および発光効率が高く、かつ、低電圧駆動が可能で駆動安定性、耐熱性に優れた有機電界発光素子が提供される。

【0131】

なお、本発明に係る前記一般式（I）で表される2,7-ジアミノナフタレン化合物は、基本的に正孔注入・輸送性の層には使用可能であるので、図1～図3における正孔輸送層に限らず、陽極と発光層との間に設けられるいずれの層にも採用することが可能である。

【実施例】

【0132】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0133】

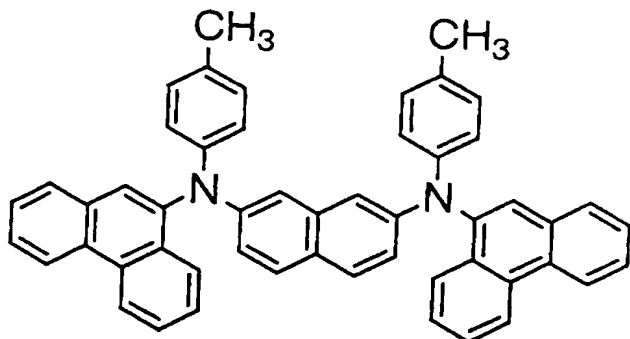
実施例1：例示化合物（1）の合成

以下の構造式に示す本発明の2,7-ジアミノナフタレン化合物（例示化合物（1）：表-1のNo.1の化合物）を合成した。

【0134】



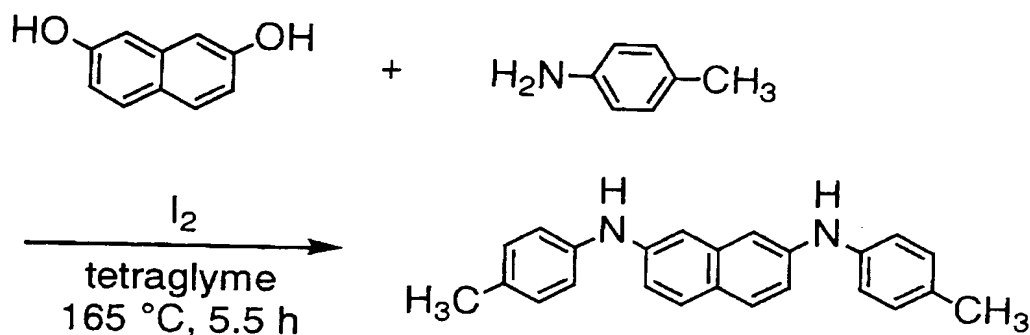
【化 1 3】



10

【0 1 3 5】

1) N, N' -ビス(4-メチルフェニル) - 2, 7 -ジアミノナフタレンの合成  
【化 1 4】



20

【0 1 3 6】

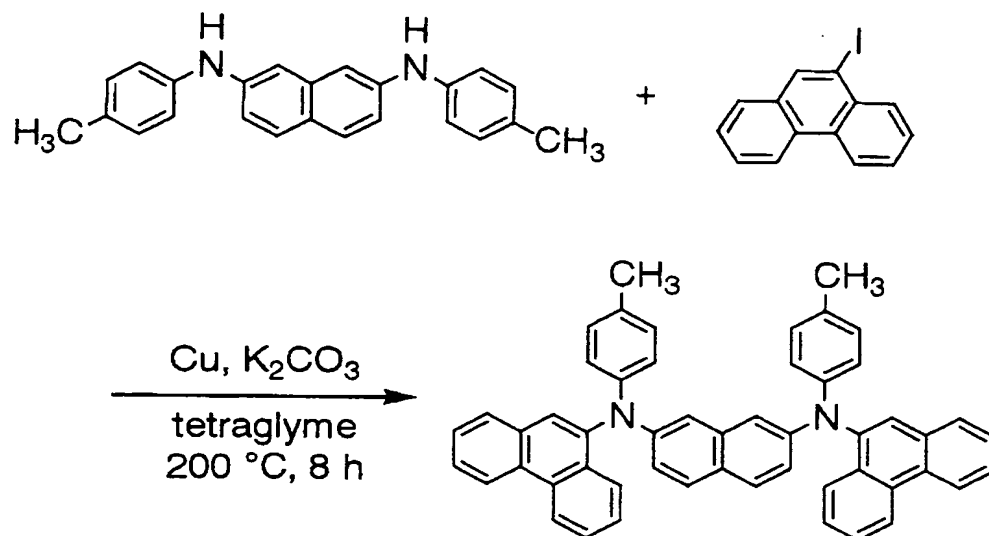
2, 7 -ジヒドロキシナフタレン16.3g(0.102mol)、p - トルイジン27.3g(0.245mol)、およびヨウ素1.3g(0.005mol)にテトラエチレングリコールジメチルエーテル4mLを加え、窒素雰囲気下、165℃で5.5時間反応させた。反応終了後、反応液にエタノール150mLを加え、10分間還流させた。放冷後、得られた結晶を濾過により回収することにより、白色針状結晶27.5g(0.081mol, 収率80%)を得た。

30

【0 1 3 7】

2) N, N' -ビス(4-メチルフェニル) - N, N' -ジ(9-フェナントリル) - 2, 7 -ジアミノナフタレンの合成

【化 15】



10

【0138】

N, N'-ビス(4-メチルフェニル)-2, 7-ジアミノナフタレン6.40g(0.019mol)、9-ヨードフェナントレン16.0g(0.042mol)、銅2.4g(0.038mol)および炭酸カリウム7.8g(0.057mol)にテトラエチレングリコールジメチルエーテル30mLを加え、窒素下、200℃で8時間反応させた。反応終了後、反応液にテトラヒドロフラン(THF)150mLを加え不溶物を濾別した。濾液に含まれるTHFを減圧留去した後、メタノールに注ぎ、得られた沈殿物を濾過により回収した。得られた沈殿物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/トルエン=3/1)によって精製し、メタノールで洗浄することにより乳白色粉末7.54g(0.011mol, 収率58%)を得た。

20

【0139】

この乳白色粉末0.72gを昇華精製したところ、薄黄色アメ状固体0.51g(収率72%)が回収された。回収物の質量分析を行ったところ、分子量が690であったことから、該薄黄色アメ状固体が例示化合物(1)であることを確認した。また、セイコー電子社製DSC-20により示差熱分析測定したところ、T<sub>g</sub>は152℃と高い値を示した。融点は高い非晶質性のために検出できなかった。

30

【0140】

該薄黄色アメ状固体の<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270MHz)データを以下に示す。

- 8.69 (d, 2H, J=9.3)
- 8.66 (d, 2H, J=9.3)
- 8.06 (dd, 2H, J=8.2, 0.9)
- 7.70 (dd, 2H, J=7.7, 1.6)
- 7.62 (dd, 2H, J=6.9, 1.6)
- 7.60-7.49 (m, 6H)
- 7.55 (s, 2H)
- 7.43 (ddd, 2H, J=7.2, 6.9, 0.9)
- 7.13 (dd, 2H, J=8.9, 2.0)
- 7.02-6.99 (m, 8H)
- 6.89 (d, 2H, J=2.0)
- 2.26 (s, 6H)

40

【0141】

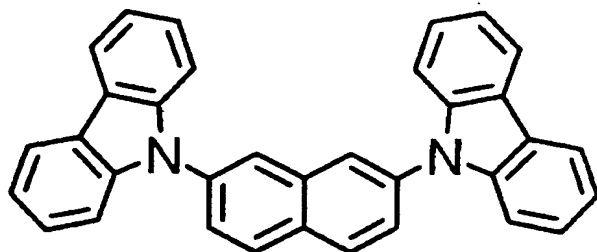
実施例2: 例示化合物(91)の合成

以下の構造式に示す本発明の2, 7-ジアミノナフタレン化合物(例示化合物(91))

50

: 表 - 1 の N o . 9 1 の化合物) を合成した。

【化 1 6】

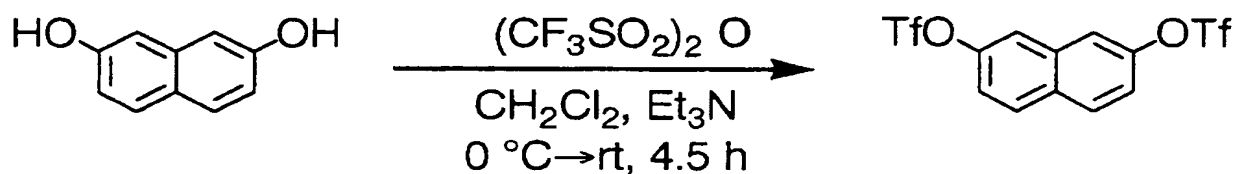


10

【 0 1 4 2】

1) 2, 7-ビス(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタレンの合成

【化 1 7】



20

【 0 1 4 3】

2, 7-ジヒドロキシナフタレン11.8g (0.074mol)に塩化メチレン300mLおよびトリエチルアミン50mLを加え、窒素下、0℃に冷却した。滴下ロートから無水トリフルオロスルホン酸50.0g(0.177mol)を2時間かけて加えた後、2時間かけて室温まで昇温し、室温で30分間攪拌した。反応混合物を水300mLに放出し、攪拌した後、有機層を分取した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過、濃縮後、メタノールで再結晶することにより白色結晶23.6g

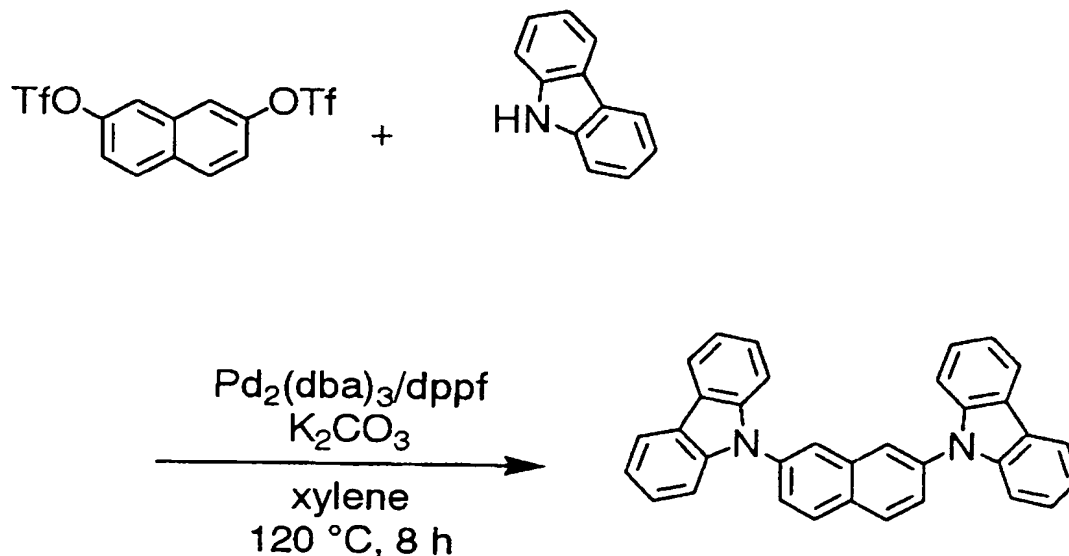
(0.056mol, 収率75%)を得た。

【 0 1 4 4】

2) 2, 7-ビス(N-カルbazol-1-イル)ナフタレンの合成

30

【化 1 8】



40

【 0 1 4 5】

2, 7-ビス(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタレン3.50g (0.0083mol)

50

、カルバゾール3.31g (0.0198mol)、炭酸カリウム6.48g (0.0469mol)にキシレン30mLを加え、窒素下、80℃に昇温した後、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.17g(0.00016mol)と1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン0.36g(0.00065mol)から調製した触媒のキシレン溶液10mLを5分間かけて加えた。120℃で8時間反応させた後、室温に冷却後、濃縮した。クロロホルムおよび水を加え、析出物を溶解し、有機層を分取した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/トルエン=4/1)によって精製し、メタノールで洗浄することにより白色粉末0.85g (0.0019mol, 収率22%)が得られた。

【0146】

10

この白色粉末の質量分析を行ったところ、分子量が458であったことから、該白色粉末が例示化合物(91)であることを確認した。また、セイコー電子社製DSC-20により示差熱分析測定したところ、T<sub>g</sub>は93℃であり、融点は250℃であった。

【0147】

該白色粉末の<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270MHz)データを以下に示す。

8.20 (d, 2H, J=8.5)  
8.19 (dd, 4H, J=8.0, 1.5)  
8.12 (d, 2H, J=1.9)  
7.79 (dd, 2H, J=8.5, 1.9)  
7.53 (dd, 4H, J=8.0, 1.5)  
7.45 (ddd, 4H, 8.0, 7.6, 1.5)  
7.33 (ddd, 4H, 8.0, 7.6, 1.5)

20

【0148】

実施例3: 例示化合物(1)の電気化学的・分光学的測定

BAS製エレクトロケミカルアナライザー650Aにより、過塩素酸テトラブチルアンモニウム0.1Mの塩化メチレン溶液中で、作用電極としてBAS製GCE、対電極としてPt線、参照電極としてAg線を用いて、例示化合物(1)のサイリックボルタンメトリーを測定したところ、酸化還元電位は0.83V vs. SCEであり、有機電界発光素子の正孔輸送層材料として適度な値を示した。なお、酸化還元電位は内標物質としてフェロセン/フェロセニウムを用いて換算した。

30

【0149】

また、真空蒸着することにより成膜した例示化合物(1)の薄膜試料のイオン化ポテンシャルを理研計器(株)製の紫外線電子分析装置(AC-1)を用いて測定したところ、5.07eVであり、有機電界発光素子の正孔輸送層材料として適度な値を示した。

【0150】

また、この薄膜試料の可視部分の吸収スペクトルを測定した結果を図4に示す。図4に示す如く、可視光領域において高い透明性を示した。

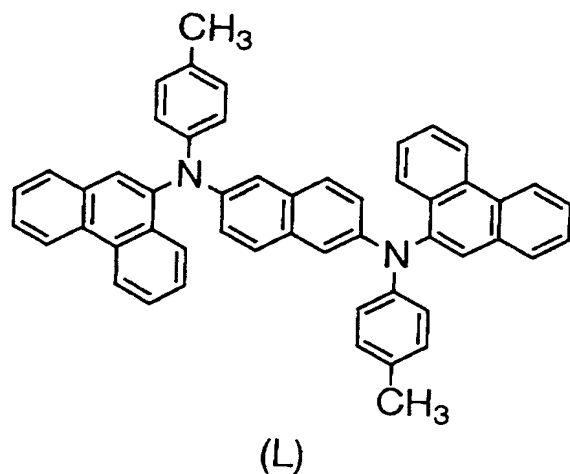
【0151】

比較例1: 比較化合物(L)の合成

2, 7-ジヒドロキシナフタレンの代わりに2, 6-ジヒドロキシナフタレンを用いた 40  
他は、実施例1と同様の方法で、下記構造式で表される比較化合物(L)を合成した。

【0152】

【化 19】



10

【 0 1 5 3 】

比較例 2 : 比較化合物 (L) の電気化学的・分光学的測定

この比較化合物 (L) について、実施例 3 と同様の方法でサイリックボルタンメトリー 20  
を測定したところ、酸化還元電位は 0.51 V vs. S C E であった。なお、酸化還元電位は内  
標物質としてフェロセン／フェロセニウムを用いて換算した。また、薄膜試料のイオン化  
ポテンシャルを実施例 3 と同様に測定したところ、4.75 eV であり、いずれも例示化合物 (1)  
よりも低かった。また、薄膜試料の可視部分の吸収スペクトルを測定した結果は図 4  
に示す通りであり、透明性についても例示化合物 (1) より劣るものであった。

【 0 1 5 4 】

実施例 4 : 例示化合物 (1) を使用した有機電界発光素子の作製

図 3 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【 0 1 5 5 】

ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物 (I T O) 透明導電膜を 120 nm 堆積したもの ( 30  
ジオマテック社製 ; 電子ビーム成膜品 ; シート抵抗 15  $\Omega$  / sq) を通常の写真リソグラフィ  
技術と塩酸エッチングを用いて 2 mm 幅のストライプにパターニングして陽極 2 を形成し  
た。パターン形成した I T O 基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソ  
プロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外  
線オゾン洗浄を行った。

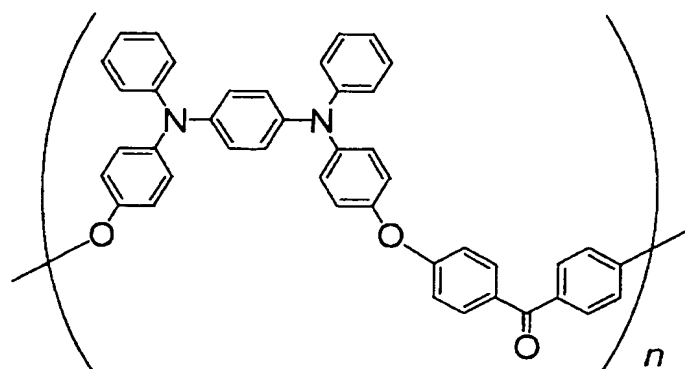
【 0 1 5 6 】

次に、陽極バッファ層 3 として下記構造の芳香族ジアミン含有ポリエーテル (P-1)  
(重量平均分子量 25,300 ; ガラス転移温度 171  $^{\circ}$ C) およびこの (P-1) に対し 10 重量 %  
の下記化合物 (P-2) を下記の条件で、上記ガラス基板上にスピンコートした。

【 0 1 5 7 】

40

【化 2 0】

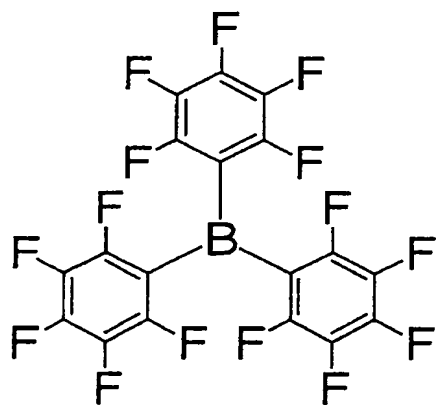


(P-1)

10

【 0 1 5 8】

【化 2 1】



(P-2)

20

30

【 0 1 5 9】

溶媒 : 安息香酸エチル  
 (P-1) 濃度 : 20 [mg/ml]  
 (P-2) 濃度 : 2 [mg/ml]  
 スピナ回転数 : 1500 [rpm]  
 スピナ回転時間 : 30 [秒]  
 乾燥条件 : 100℃で1.5時間

40

【 0 1 6 0】

上記のスピンコートにより30nmの膜厚の均一な薄膜形状を有する陽極バッファ層3を形成した。

【 0 1 6 1】

次に、陽極バッファ層3を塗布成膜した基板1を真空蒸着装置内に設置した。この装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-4}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。

【 0 1 6 2】

50

この装置内に配置されたセラミックルツボに例示化合物 ( 1 ) を入れ、ルツボの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は $1.3 \times 10^{-4}$  Torr (約 $1.7 \times 10^{-4}$  Pa) で、蒸着速度 $0.1 \sim 0.17 \text{ nm/秒}$  (平均 $0.13 \text{ nm/秒}$ ) で膜厚 $40 \text{ nm}$ の正孔輸送層 4 を成膜した。

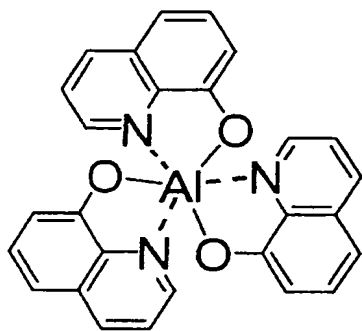
【 0 1 6 3 】

引続き、発光層 5 の材料として、以下の構造式 ( Q - 1 ) および ( Q - 2 ) に示すアルミニウムの 8 - ヒドロキシキノリン錯体 (  $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO})_3$  ) および C545T を同時に蒸着した。アルミニウムの 8 - ヒドロキシキノリン錯体に対する C545T の割合は 0.8 重量 % になるようにした。

【 0 1 6 4 】

10

【 化 2 2 】

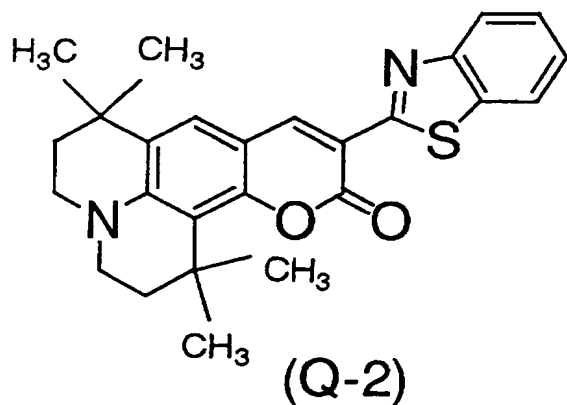


20

(Q-1)

【 0 1 6 5 】

【 化 2 3 】



30

(Q-2)

【 0 1 6 6 】

この蒸着時の真空度は $0.7 \times 10^{-4}$  Torr (約 $0.9 \times 10^{-4}$  Pa) 、アルミニウムの 8 - ヒドロキシキノリン錯体の蒸着速度は $0.15 \text{ nm/秒}$ 、C545T の蒸着速度は $0.0012 \text{ nm/秒}$ で、膜厚 $30 \text{ nm}$ の発光層 5 を成膜した。

【 0 1 6 7 】

続いて、電子輸送層 6 として、上記のアルミニウムの 8 - ヒドロキシキノリン錯体 ( Q - 1 ) を正孔輸送層 4 と同様にして蒸着し、この時のアルミニウムの 8 - ヒドロキシキノリン錯体蒸着時の真空度は $0.6 \times 10^{-6}$  Torr (約 $0.8 \times 10^{-4}$  Pa) 、蒸着速度は $0.2 \text{ nm/秒}$ で、蒸着された電子輸送層 6 の膜厚は $30 \text{ nm}$ であった。

50

【 0 1 6 8 】

なお、上記の正孔輸送層 4、発光層 5、および電子輸送層 6 を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【 0 1 6 9 】

ここで、電子輸送層 6 までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出し、陰極蒸着用のマスクとして 2mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極 2 の ITO ストライプと直交するように素子に密着させた。この素子を別の真空蒸着装置内に設置し、有機層形成時と同様にして装置内の真空度が  $2.5 \times 10^{-6}$  Torr (約  $3.2 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで排気した。

【 0 1 7 0 】

10

続いて、陰極 7 として、フッ化リチウム (LiF) をモリブデンボートを用いて、蒸着速度  $0.01 \text{ nm/秒}$ 、真空度  $5.8 \times 10^{-6}$  Torr (約  $7.5 \times 10^{-4}$  Pa) で蒸着して、 $0.3 \text{ nm}$  の膜厚に電子輸送層 6 の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度  $0.5 \text{ nm/秒}$ 、真空度  $1 \times 10^{-5}$  Torr (約  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa) で膜厚  $80 \text{ nm}$  のアルミニウム層を形成して陰極 7 を完成させた。以上の 2 層型陰極 7 の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【 0 1 7 1 】

以上の様にして、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表 - 2 に、駆動寿命を表 - 3 に示す。表 - 2 において、発光輝度は  $250 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度での値、発光効率は  $100 \text{ cd/m}^2$  での値、輝度/電流は輝度 - 20 電流密度特性の傾きを、電圧は  $100 \text{ cd/m}^2$  での値を各々示す。また、表 - 3 において、駆動寿命は初期輝度  $5000 \text{ cd/m}^2$ 、室温駆動での輝度半減時間を示す。

【 0 1 7 2 】

表 - 2 に示すように、例示化合物 (1) を含む正孔輸送層の使用により、駆動電圧の低下が達成され、高輝度、高効率の素子が得られたことが明らかである。また、表 - 3 より、駆動寿命の長い、耐熱性に優れる素子が得られたことが明らかである。

【 0 1 7 3 】

比較例 3 : 比較化合物 (L) を使用した有機電界発光素子の作製

正孔輸送層 4 の材料として例示化合物 (1) の代わりに、2, 6 - ジアミノナフタレン化合物である比較化合物 (L) を用いたこと以外は、実施例 4 と同様にして有機電界発光 30 素子を作製した。この素子の発光特性を表 - 2 に示す。

【 0 1 7 4 】

比較例 4 : 比較化合物 (A - 3) を使用した有機電界発光素子の作製

正孔輸送層 4 の材料として例示化合物 (1) の代わりに、前記 4, 4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ]ピフェニル (A - 3) を用いたこと以外は、実施例 4 と同様にして有機電界発光素子を作製した。この素子の発光特性を表 - 2 に、駆動寿命を表 - 3 に示す。

【 0 1 7 5 】

表 - 2、表 - 3 に示すように、比較例 3、4 で作製した素子の発光効率は実施例 4 で作製した素子に比べて低く、また駆動寿命が短いものであった。

40

【 0 1 7 6 】



【表 17】

表-2

	発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	発光効率 [lm/W]	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V]
実施例4	38370	11.6	12.6	3.5
比較例3	23180	4.2	6.9	5.1
比較例4	28180	9.0	10.1	3.6

【0177】

【表 18】

表-3

	駆動寿命 [h]
実施例4	150
比較例4	90

20

【産業上の利用可能性】

【0178】

本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用は壁掛けテレビ）の分野や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、特に、高耐熱性、長寿命性が要求される車載用表示素子としてはその技術的価値は大きいものである。

30

【図面の簡単な説明】

【0179】

【図1】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の一例を示した模式的断面図である。

【図2】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示した模式的断面図である。

【図3】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示した模式的断面図である。

【図4】実施例3および比較例2にて測定した、薄膜試料の吸収スペクトルチャートである。

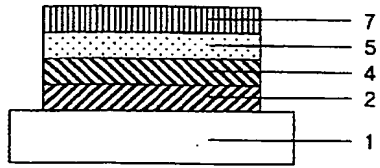
【符号の説明】

【0180】

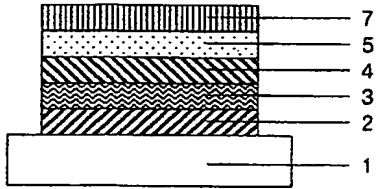
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

40

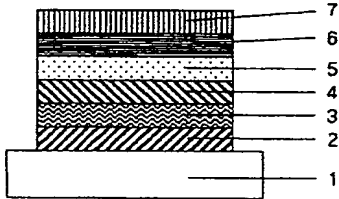
【 図 1 】



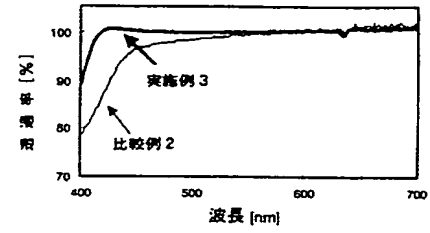
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



## フロイトページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 D 215/46	C 0 7 D 215/46	4 C 0 3 7
C 0 7 D 217/22	C 0 7 D 217/22	4 C 0 5 5
C 0 7 D 219/06	C 0 7 D 219/06	4 C 0 5 6
C 0 7 D 219/14	C 0 7 D 219/14	4 C 0 6 5
C 0 7 D 221/10	C 0 7 D 221/10	4 C 0 6 9
C 0 7 D 223/24	C 0 7 D 223/24	4 C 2 0 4
C 0 7 D 241/48	C 0 7 D 241/48	4 H 0 0 6
C 0 7 D 265/38	C 0 7 D 265/38	
C 0 7 D 279/26	C 0 7 D 279/26	
C 0 7 D 295/12	C 0 7 D 295/12	Z
C 0 7 D 307/91	C 0 7 D 307/91	
C 0 7 D 333/36	C 0 7 D 333/36	
C 0 7 D 333/54	C 0 7 D 333/54	
C 0 7 D 471/04	C 0 7 D 471/04	1 1 2 T
C 0 9 K 11/06	C 0 9 K 11/06	6 9 0
H 0 5 B 33/14	H 0 5 B 33/14	A
H 0 5 B 33/22	H 0 5 B 33/22	D

(72)発明者 相馬 実

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

(72)発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

F ターム (参考) 3K007 AB03 AB04 AB06 AB11 AB14 DB03 FA01

4C023 GA01

4C031 LA05

4C034 DU00

4C036 AA02 AA14

4C037 SA05

4C055 AA01 BA01 BA02 BA52 BB04 BB10 CA01 CA02 CA52 CB10

DA01 DA52 DB10

4C056 AA02 AB01 AC03 AD05 AE04 ED03

4C065 AA04 AA18 BB09 CC09 DD02 EE02 HH01 JJ01 KK01 LL07

PP10

4C069 AC07

4C204 CB25 DB01 EB01 FB08 FB16 GB01 GB07 GB32

4H006 AA01 AA03 AB91 AB92

## 【要約の続き】

成する環のうちの少なくとも 1 つは、3 環以上が縮合してなる、置換基を有していても良い芳香族縮合環基を表す。)

【選択図】 なし

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property  
Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
6 May 2005 (06.05.2005)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 2005/040117 A1**

(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: C07D 209/88,  
C09K 11/06, H05B 33/22, 33/14

(21) International Application Number:  
PCT/JP2004/016184

(22) International Filing Date: 25 October 2004 (25.10.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
2003-365785 27 October 2003 (27.10.2003) JP

(71) Applicant (for all designated States except US): SEMI-  
CONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.  
[JP/JP]; 398 Hase, Atsugi-shi, Kanagawa 2430036 (JP).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): NAKAJIMA,  
Harue [JP/JP]; c/o Semiconductor Energy Laboratory  
Co., Ltd., 398 Hase, Atsugi-shi, Kanagawa 243-0036  
(JP). NOMURA, Ryoji [JP/JP]; c/o Semiconductor  
Energy Laboratory Co., Ltd., 398, Hase, Atsugi-shi,  
Kanagawa 243-0036 (JP). YAMAZAKI, Hiroko [JP/JP];  
c/o Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd., 398,

Hase, Atsugi-shi, Kanagawa 243-0036 (JP). SEO, Satoshi  
[JP/JP]; c/o Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.,  
398, Hase, Atsugi-shi, Kanagawa 243-0036 (JP).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every  
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

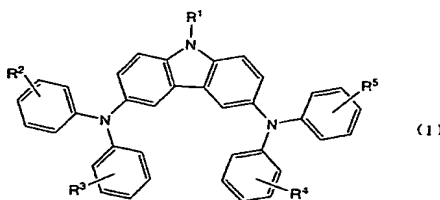
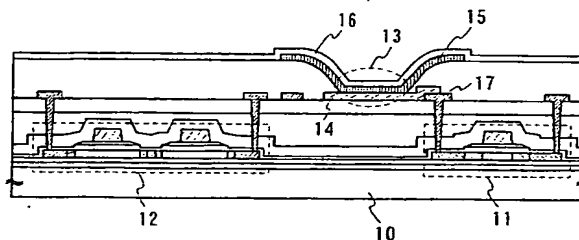
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every  
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,  
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

[Continued on next page]

(54) Title: CARBAZOLE DERIVATIVE, LIGHT EMITTING ELEMENT, AND LIGHT EMITTING DEVICE



(57) Abstract: It is an object of the present invention to provide a carbazole derivative that has a great carrier transporting property and a great light emitting property, permits a uniform film to be formed, and that is unlikely to undergo crystallization and morphologically stable. In addition, it is an object of the present invention to provide a light-emitting element from which stable light emission can be obtained efficiently for a long stretch of time by using the carbazole derivative. A carbazole derivative represented by the general formula (1) is synthesized. By applying this material to a light-emitting element, it becomes possible to provide a light-emitting element from which stable light emission can be obtained efficiently for a long stretch of time. [General Formula (1) is inserted.]

WO 2005/040117 A1

## DESCRIPTION

CARBAZOLE DERIVATIVE, LIGHT EMITTING ELEMENT, AND  
LIGHT EMITTING DEVICE

5

TECHINICAL FIELD

The present invention relates to a carbazole derivative, and further relates to a light-emitting element that has an anode, a cathode, and a layer including an organic compound from which luminescence can be obtained by applying an electric field (hereinafter, referred to as "a layer including a luminescent layer").

BACKGROUND ART

Organic compounds include more varied material kinds of materials in comparison with inorganic compounds, and have a possibility that a material that has various functions can be synthesized by an appropriate molecular design. Also, they have features that a molded article such as a film is flexible and excellent workability is provided by polymerization. Based on these advantages, photonics and electronics utilizing functional organic materials have been attracting attention recently.

For example, examples of a photoelectric device utilizing an organic semiconductor material as a functional organic material include a solar cell and a light-emitting device (also referred to as an organic electroluminescent device), which are devices utilizing an electric property (carrier transporting property) and an optical property (light absorption or light emission) of the organic semiconductor material, and, among them, the light-emitting device has been showing remarkable progresses.

The light-emitting device has a light-emitting element interposing a layer including a luminescent material between a pair of electrodes (an anode and a cathode), which is said to have the light emission mechanism that a hole injected from the anode

and an electron injected from the cathode are recombined in the luminescence center the layer including the luminescent material to form an excited state when a voltage is applied between the both electrodes and energy is released to emit light while moving back from the excited state toward the ground state. As the excited state, a singlet  
5 excited state and a triplet excited state are known, and luminescence is said to be possible through any of the singlet excited state and the triplet excited state.

The layer including the luminescent material can have a single layer structure of only a light-emitting layer including a luminescent material; However, the layer including the luminescent material can be formed by laminating not only a  
10 light-emitting layer but also layers such as a hole injecting layer, a hole transporting layer, a hole blocking layer, an electron transporting layer, and an electron injecting layer. As for the light-emitting layer, by doping a host material with a guest material, it is possible to appropriately change a color of luminescence. In addition, depending on the combination of a host material and a guest material, there is a possibility of  
15 improving the luminance and life of luminescence.

As materials to be used for the layer including the luminescent material, a lot of materials that have various structures and functions are used, which includes a material including a carbazole moiety that has great photoconductivity (carbazole derivatives), for example. Specifically, carbazole derivatives such as CBP (4, 4 - di (N  
20 - carbazole) biphenyl) and PVK (polyvinylcarbazole) are known, which are often used today.

CBP that is a low molecular weight material is deposited mainly by evaporation, and is often used as a host material that has a hole transporting property in a light-emitting layer (for example, refer to Patent Document 1).  
25 (Patent Document 1) Japanese Patent Laid-Open No. 2001-244077

However, while having a feature of a high thermal property value (great heat resistance), this material has disadvantages that it is hard to keep a film amorphous and

the film is likely to undergo crystallization when this material is used to form the film.

On the other hand, PVK that is a high molecular weight material is deposited mainly by a wet method such as coating (including spin coating) or inkjet, and is often used as a host material in a light-emitting layer in the same way as CBP (for example, refer to Patent Document 2).

(Patent Document 2) Japanese Patent Laid-Open No. 2001-257076

The high molecular weight material has disadvantages of poor heat resistance and low reliability in addition to a disadvantage that the method for deposition is limited while having a property of being superior to the low molecular weight material in luminance characteristic (the highest luminance of several tens of thousands  $\text{cd/m}^2$ ) in the case of using a host material in a light-emitting layer.

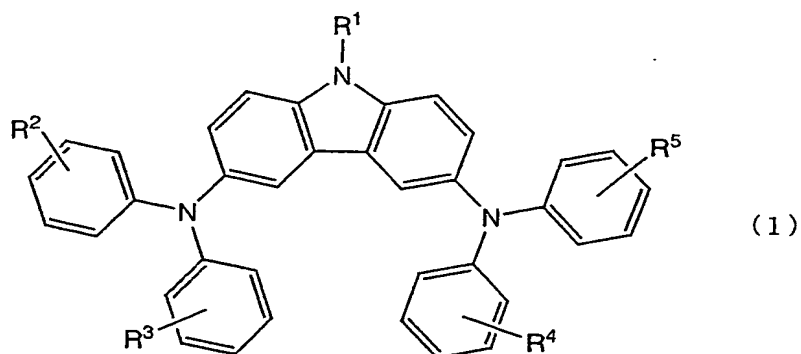
Accordingly, since each of the low molecular weight material and the high molecular weight material, including a carbazole moiety, has the disadvantages described above, material development for overcoming these disadvantages is desired in order to further improve characteristics of a light-emitting element.

#### DISCLOSURE OF INVENTION

It is an object of the present invention to provide a carbazole derivative that has a great carrier transporting property and a great light emitting property, permits an uniform film to be formed, and that is unlikely to undergo crystallization and morphologically stable. In addition, it is an object of the present invention to provide a light-emitting element from which stable light emission can be obtained for a long stretch of time and a light-emitting device using the light-emitting element.

A lot of earnest studies of the inventors have finally found out that a carbazole derivative represented by the following general formula (1) has a great carrier transporting property and a great light emitting property and is unlikely to crystallize. Accordingly, an aspect of the present invention is a carbazole derivative represented by

the following general formula (1).



(where  $R_1$  is one of hydrogen, halogen, a cyano group, an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, a haloalkyl group having 1 to 20 carbon atoms, an alkoxyl group having 1 to 20 carbon atoms, a substituted or unsubstituted aryl group, and a substituted or unsubstituted heterocyclic group, and  $R_2$  to  $R_5$  may be identical or different, and are individually one of hydrogen, halogen, a cyano group, an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, an alkoxyl group having 1 to 20 carbon atoms, an acyl group having 1 to 20 carbon atoms, a haloalkyl group having 1 to 20 carbon atoms, a dialkylamino group having 1 to 20 carbon atoms, a diarylamino group having 1 to 20 carbon atoms, a substituted or unsubstituted heterocyclic group, and a carbazolyl group.)

By using the carbazole derivative mentioned above, a light-emitting element from which stable light emission can be obtained efficiently for a long stretch of time can be provided. Accordingly, another aspect of the present invention is a light-emitting element including the carbazole derivative mentioned above. Since the carbazole derivative according to the present invention has a great hole transporting property, a light-emitting element including the carbazole derivative mentioned above as a hole transporting material is preferable.

Further, the carbazole derivative according to the present invention has a feature of showing a light-emitting property. Therefore, a light-emitting element using the carbazole derivative according to the present invention as a luminescent material



can be formed.

Further, the carbazole derivative according to the present invention has a feature of a large energy gap. Therefore, the carbazole derivative can be used as a host material to form a light-emitting layer in combination with a guest material.

5 In the case mentioned above, the carbazole derivative according to the present invention is preferable particularly in the case of using a phosphorescent material requiring a host material with a large energy gap as a guest material.

By implementing the present invention, a carbazole derivative that has a great carrier transporting property and a great light emitting property, permits an uniform film  
10 to be formed, and is unlikely to undergo crystallization and morphologically stable, can be obtained. In addition, by using the carbazole derivative, it is possible to obtain a light-emitting element from which stable light emission can be obtained efficiently for a long stretch of time.

## 15 BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

In the accompanying drawings:

Fig. 1 is a diagram illustrating a light-emitting device;

Fig. 2 is a diagram showing a fluorescence spectrum of a carbazole derivative;

Fig. 3 is a diagram showing a UV-Vis absorption spectrum of the carbazole  
20 derivative;

Fig. 4 is a diagram showing a  $^1\text{H}$  NMR spectrum of a carbazole derivative;

Fig. 5 is an enlarged view of the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the carbazole derivative;

Fig. 6 is a diagram showing a fluorescence spectrum of the carbazole  
derivative;

25 Fig. 7 is a diagram showing a UV-Vis absorption spectrum of the carbazole derivative;

Fig. 8 is a diagram showing a  $^1\text{H}$  NMR spectrum of a carbazole derivative;

Fig. 9 is a diagram showing a  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the carbazole derivative;

Fig. 10 is an enlarged view of the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the carbazole derivative;

Fig. 11 is a diagram a diagram showing a fluorescence spectrum of the carbazole derivative;

Fig. 12 is a diagram showing a UV-Vis absorption spectrum of the carbazole derivative;

Fig. 13 is a diagram illustrating a structure of a light-emitting element according to the present invention;

Fig. 14 is a diagram illustrating a structure of a light-emitting element according to the present invention;

Figs. 15A and 15B are diagrams illustrating a light-emitting device.

Figs. 16A to 16C are diagrams illustrating electronic devices.

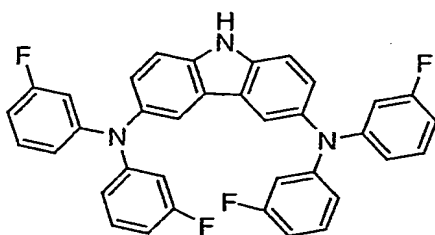
## BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

### [Embodiment 1]

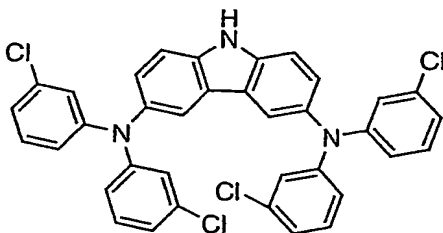
A carbazole derivative according to the present invention has a structure represented by the above-mentioned general formula (1). Specific examples of  $\text{R}_1$  include hydrogen, halogen elements such as fluorine and chlorine, cyano groups, alkyl groups such as a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, and a cyclohexyl group, haloalkyl groups such as a trifluoromethyl group, alkoxyl groups such as a methoxy group, an ethoxy group, an isopropoxy group, and a cyclohexyloxy group, aryl groups such as a phenyl group, a naphthyl group, and an anthryl group, and heterocyclic groups such as an imidazolyl group, an oxathioly group, and a thiazolyl group.  $\text{R}_2$  to  $\text{R}_5$  may be identical or different, and specific examples of  $\text{R}_2$  to  $\text{R}_5$  include hydrogen, halogen elements such as fluorine and chlorine, cyano groups, alkyl groups such as a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, and a cyclohexyl group, alkoxyl

groups such as a methoxy group, an ethoxy group, an isopropoxy group, and a cyclohexyloxy group, acyl groups such as an acetyl group, an acroyl group, a malonyl group, a benzoyl group, and a naphthoyl group, haloalkyl groups such as a trifluoromethyl group, dialkylamino groups such as a dimethylamino group, a  
5 diethylamino group, and a diisopropyl amino group, diarylamino groups such as a diphenylamino group, heterocyclic groups such as an imidazolyl group, an oxathioly group, and a thiazolyl group, and carbazolyl groups.

In addition, as specific examples of carbazole derivatives to be formed according to the present invention, by appropriately changing the structures of  $R_1$  to  $R_5$   
10 in the general formula (1), for example, carbazole derivatives represented by the following structure formulas (2) to (75) can be formed by appropriately changing the structures of  $R_1$  to  $R_5$  in the general formula (1). However, the present invention is not to be considered limited to these.

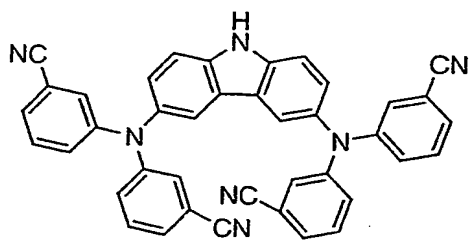


(2)

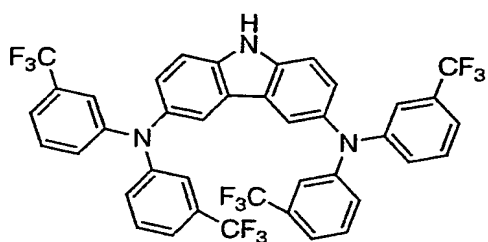


(3)

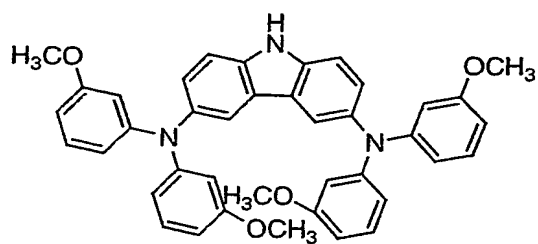
R



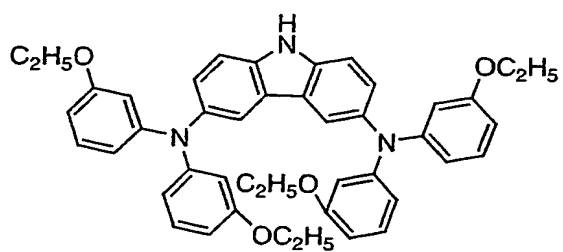
(4)



(5)

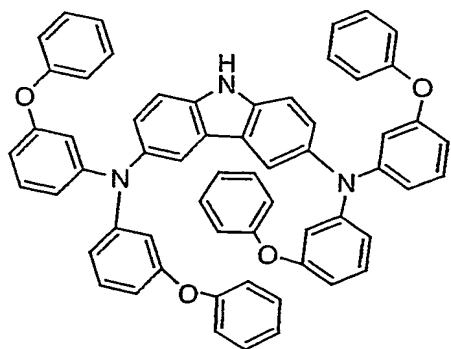


(6)

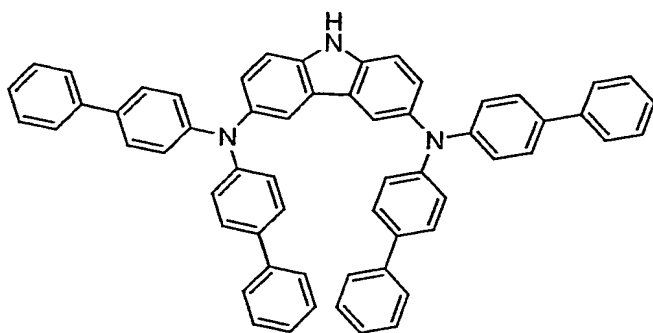


(7)

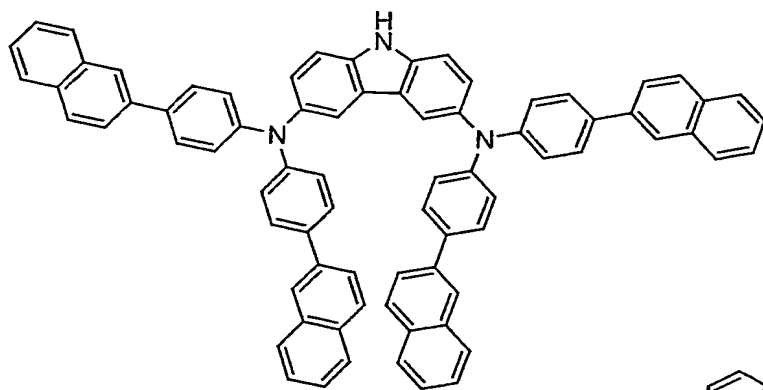
9



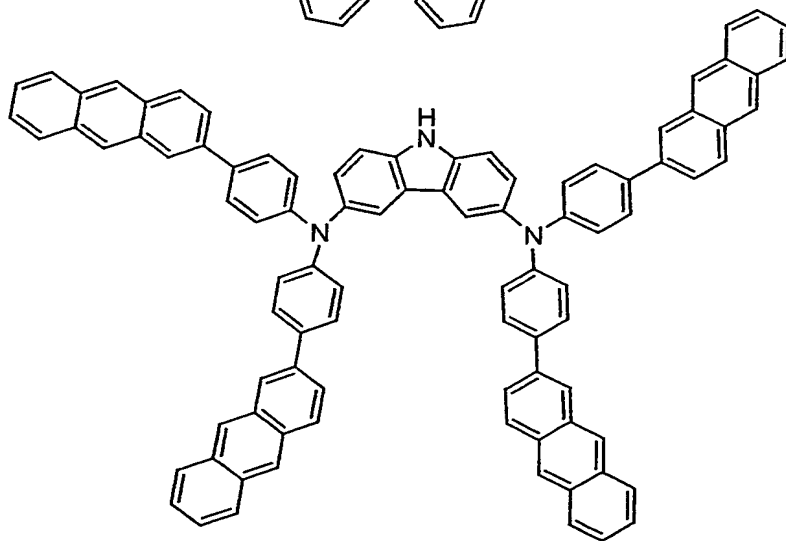
(8)



(9)

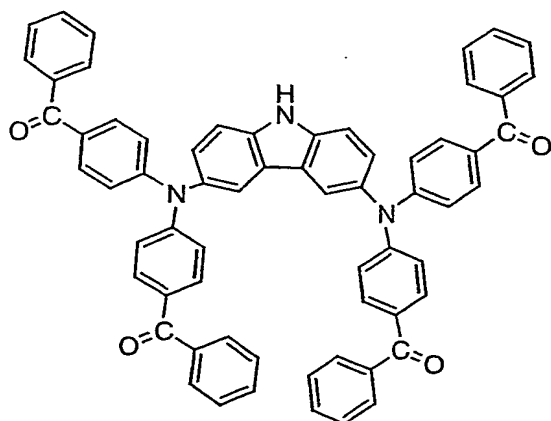


(10)

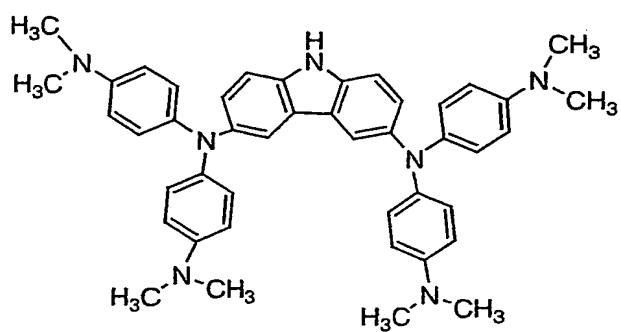


(11)

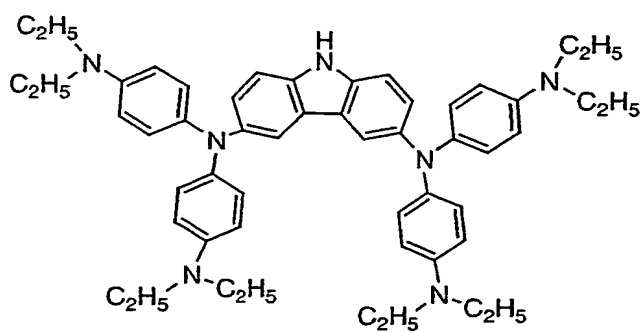
10



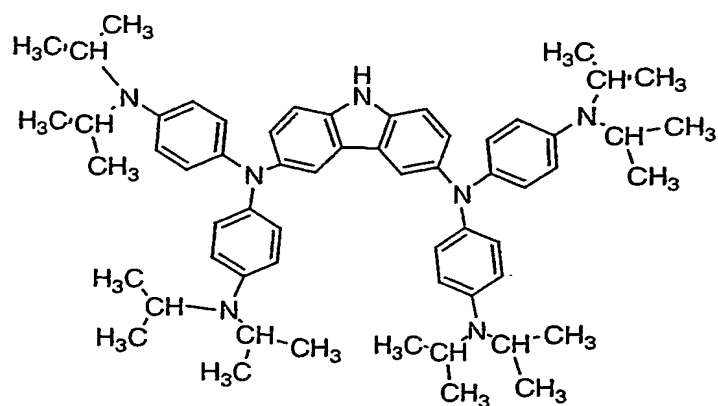
(12)



(13)

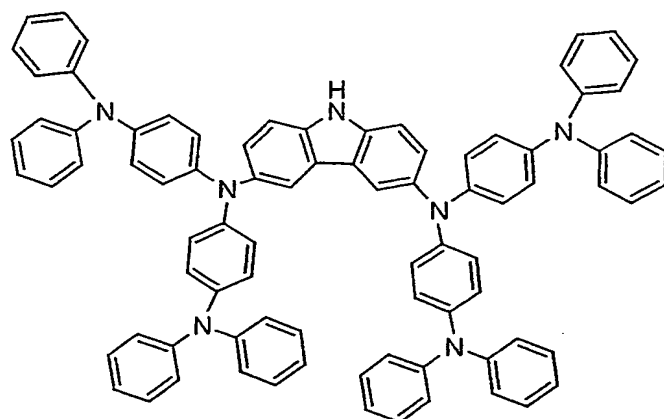


(14)

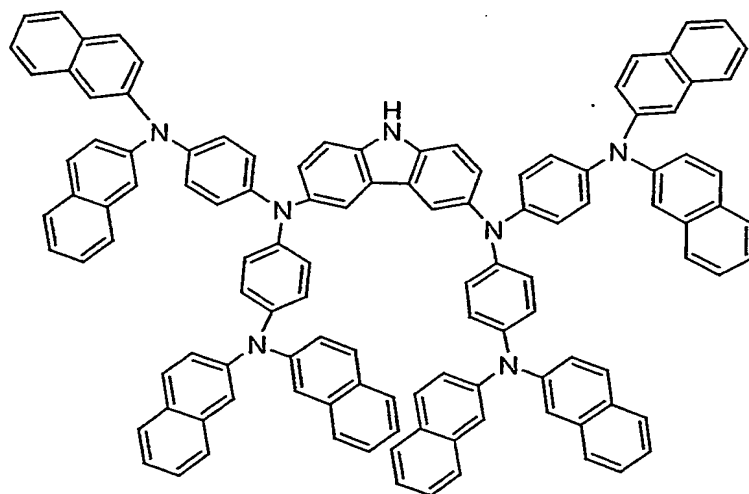


(15)

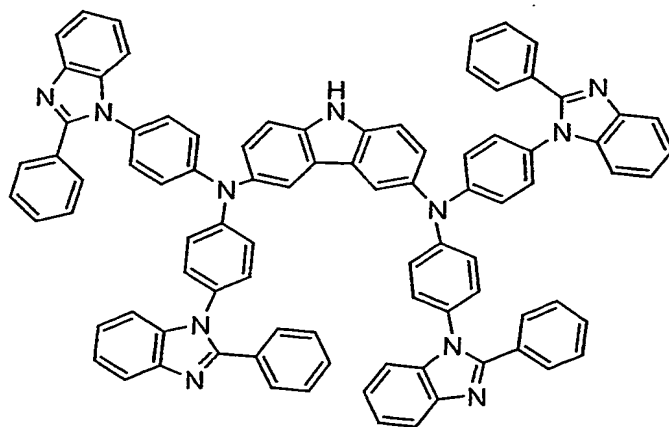
11



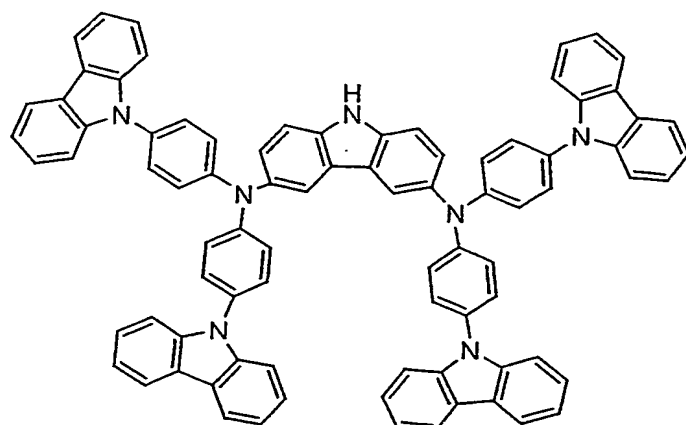
(16)



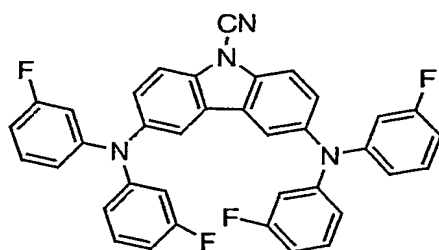
(17)



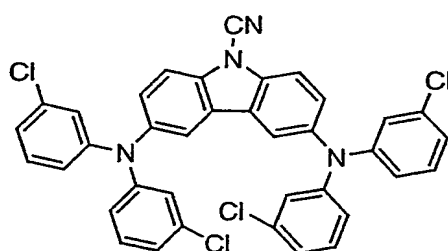
(18)



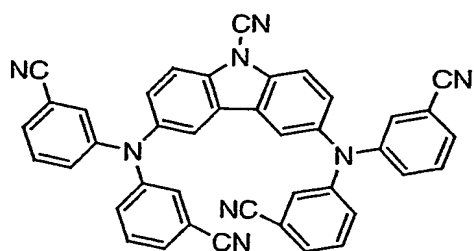
(19)



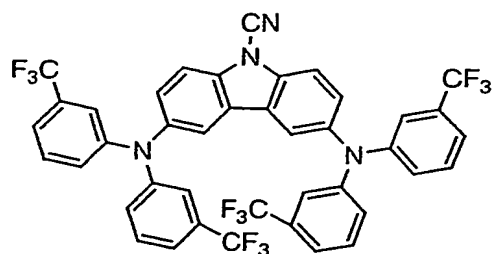
(20)



(21)



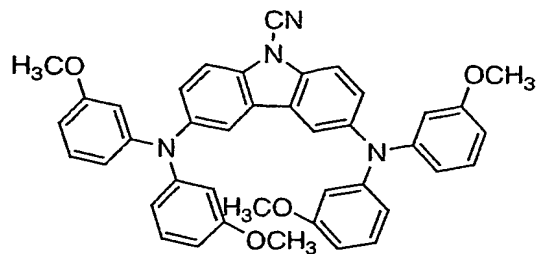
(22)



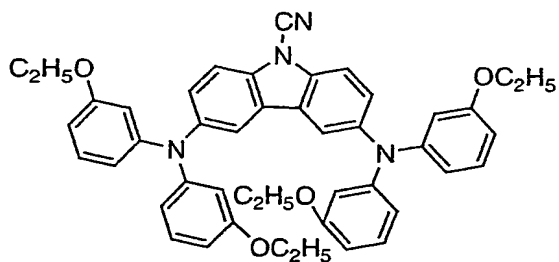
(23)



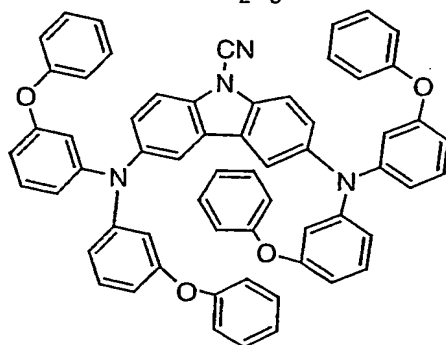
13



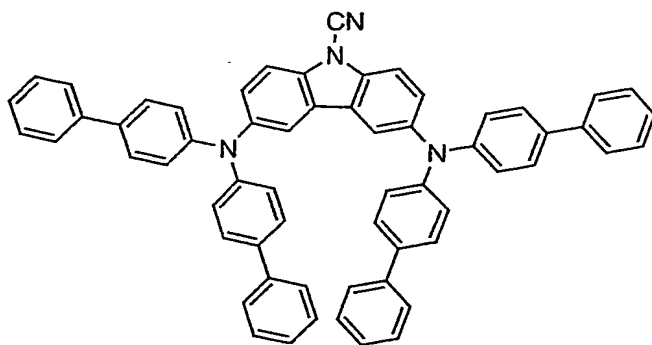
(24)



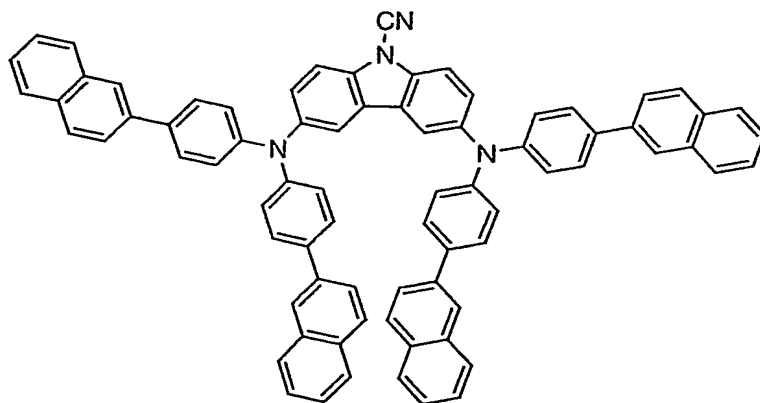
(25)



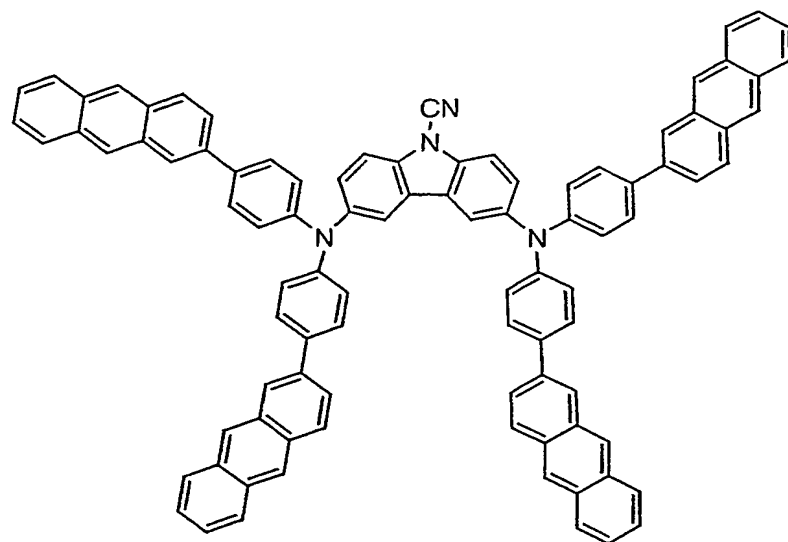
(26)



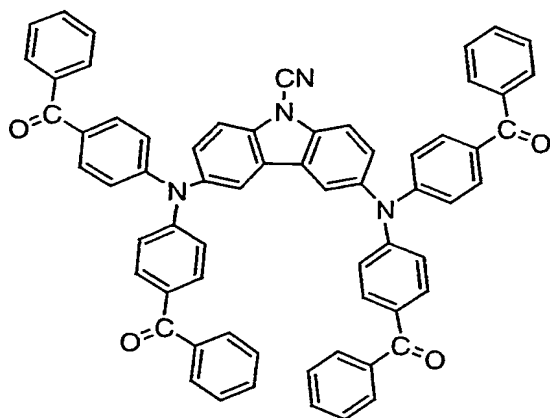
(27)



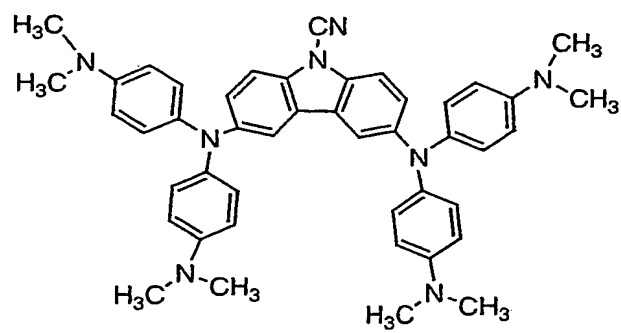
(28)



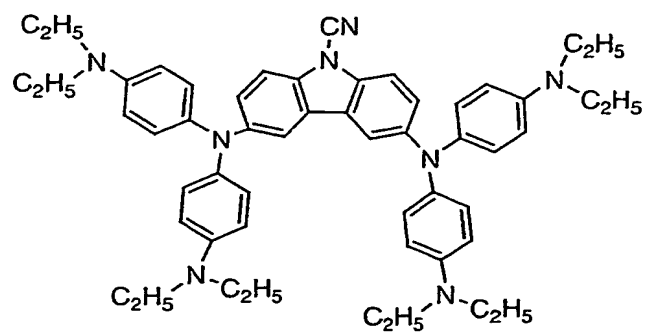
(29)



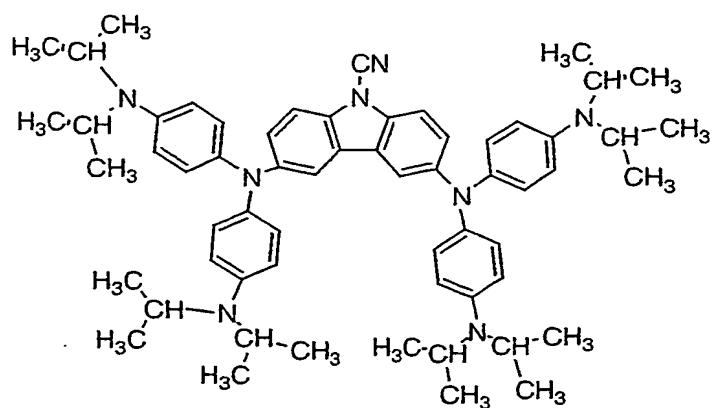
(30)



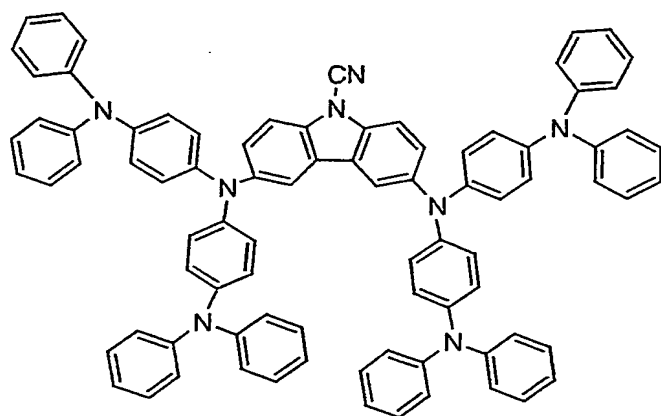
(31)



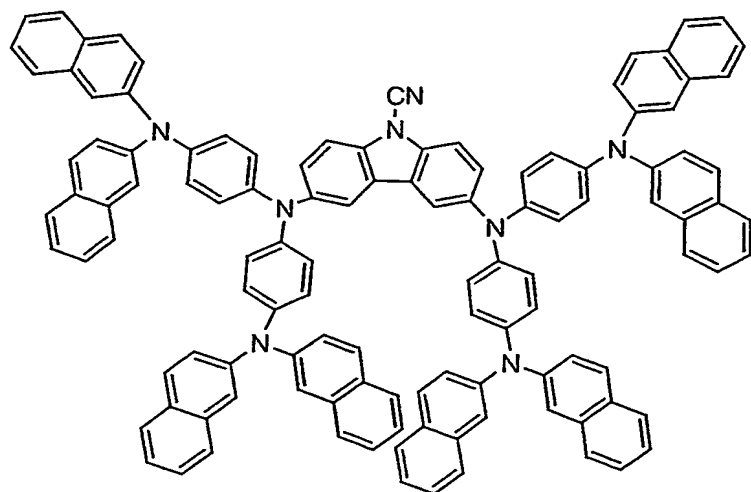
(32)



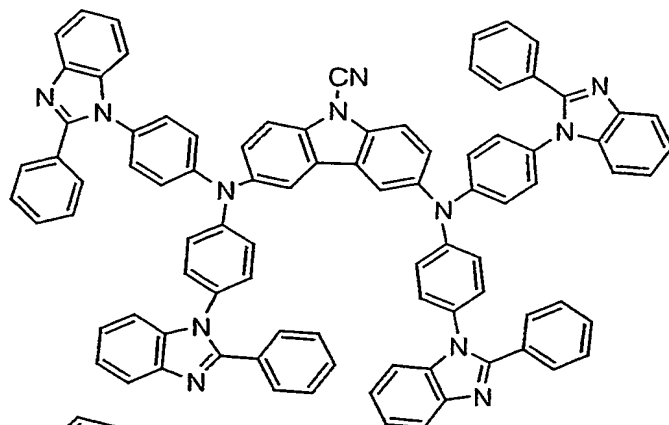
( 3 3 )



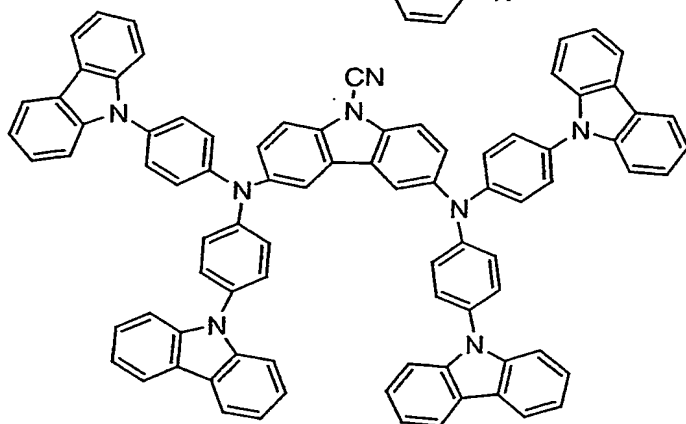
( 3 4 )



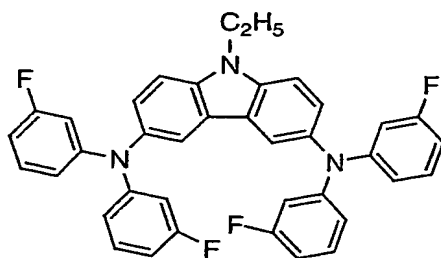
( 3 5 )



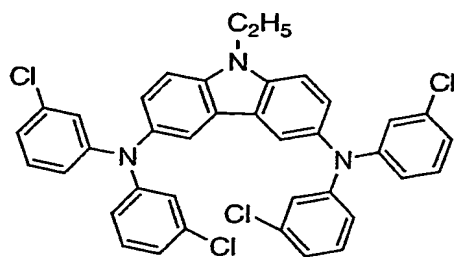
(36)



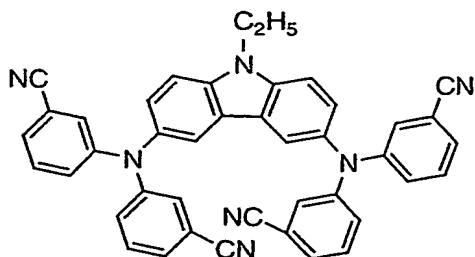
(37)



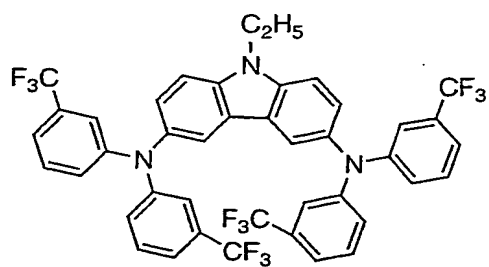
(38)



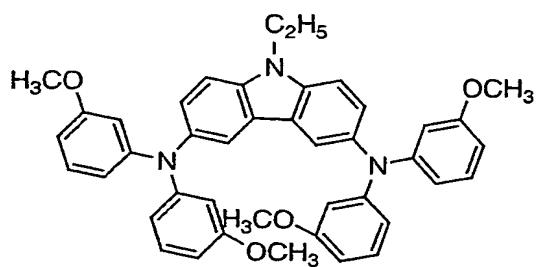
(39)



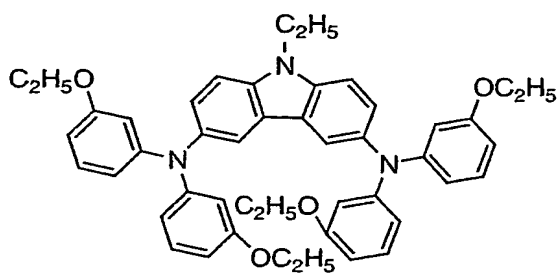
(40)



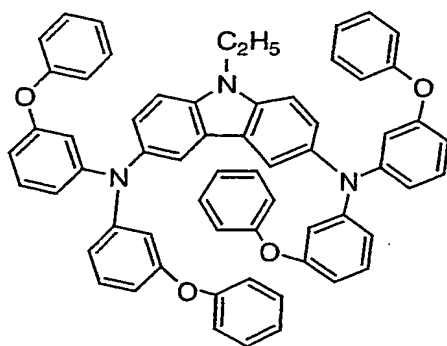
(41)



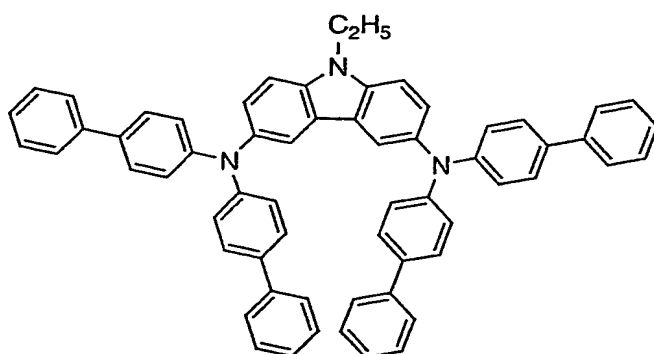
(42)



(43)

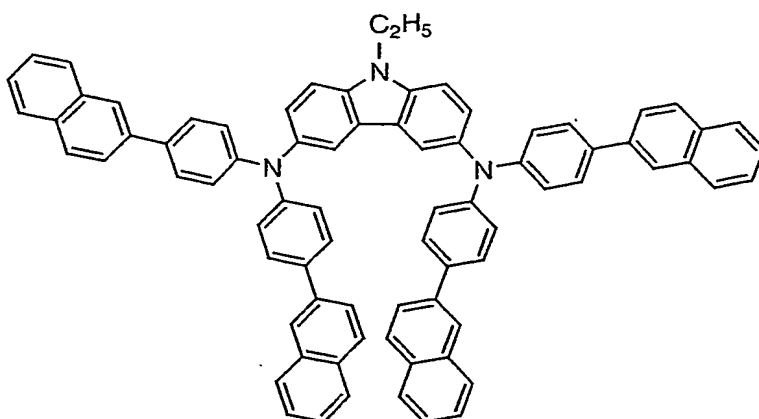


(44)

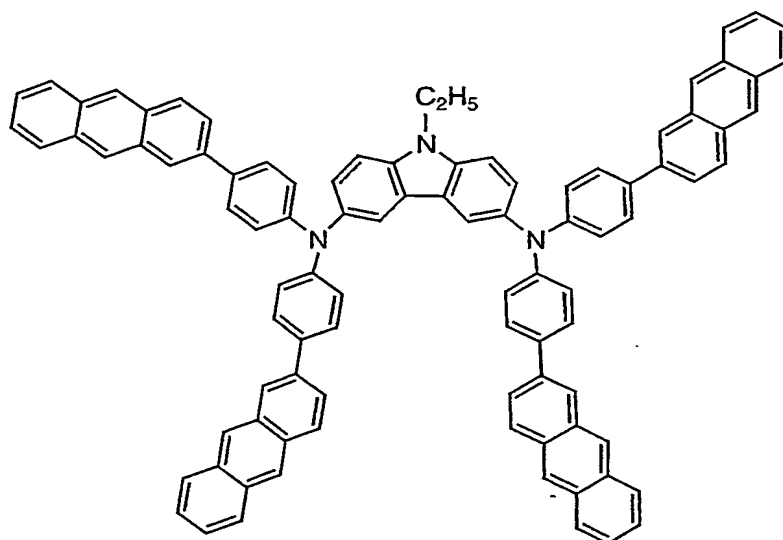


(45)

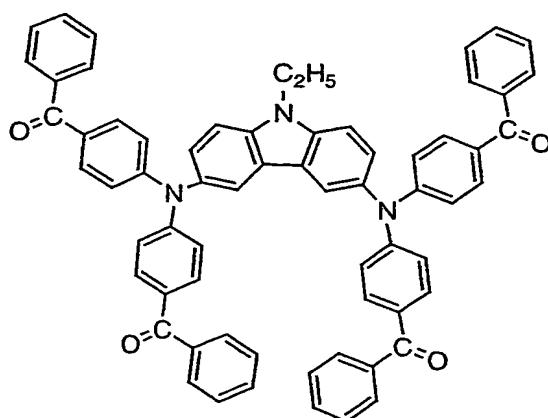
18



(46)

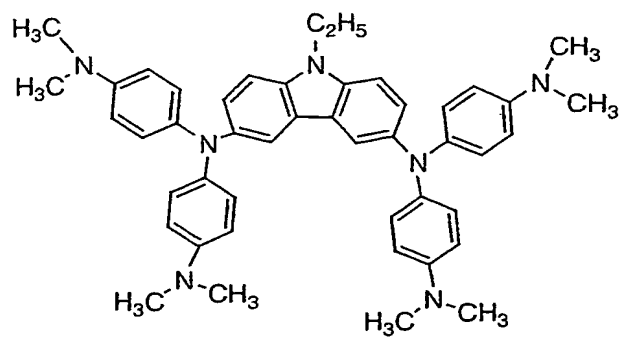


(47)

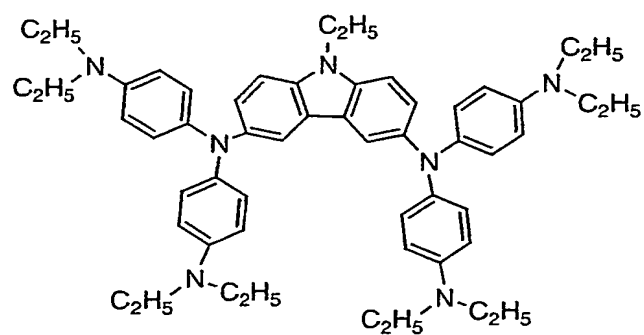


(48)

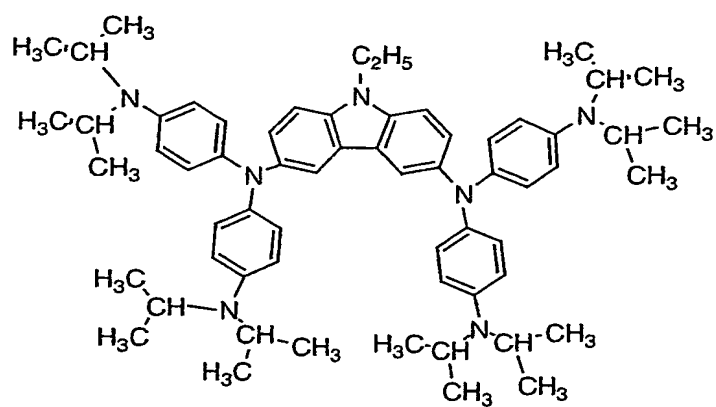
19



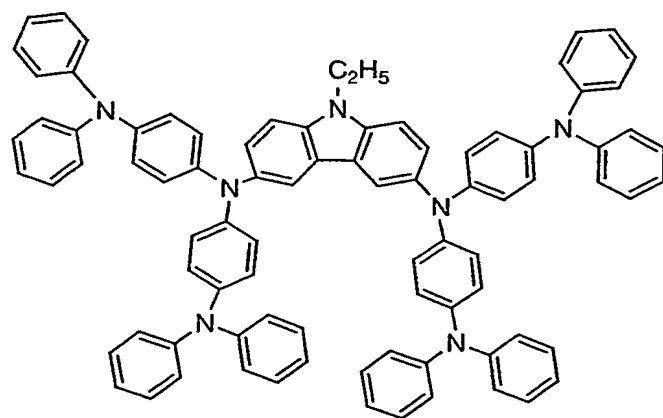
(49)



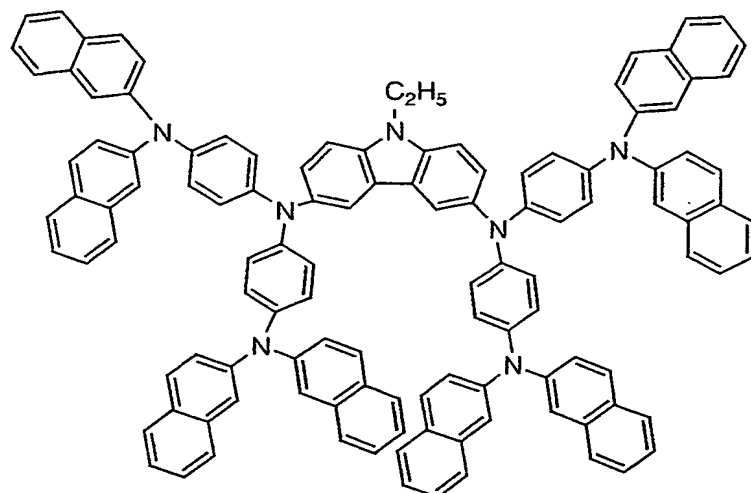
(50)



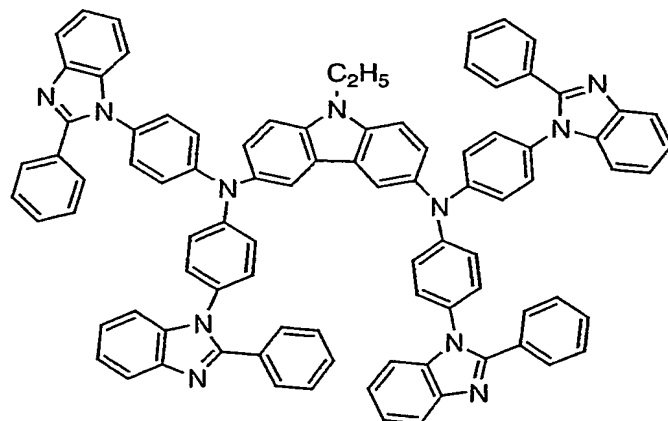
(51)



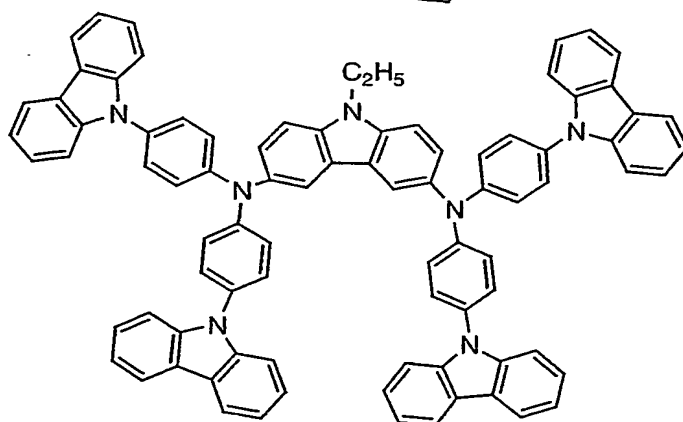
(52)



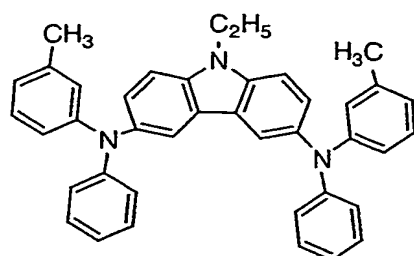
(53)



(54)

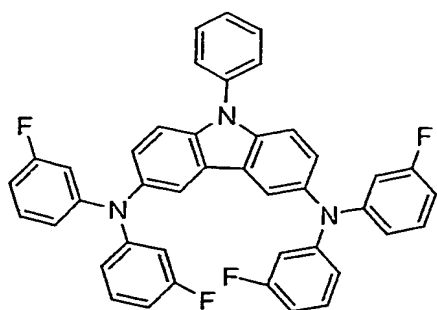


(55)

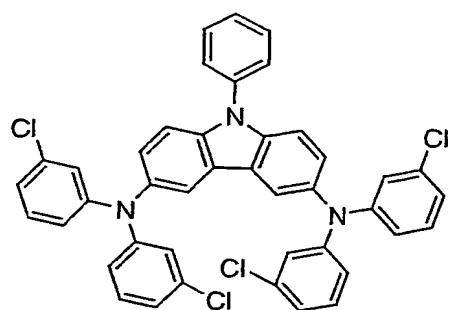


(56)

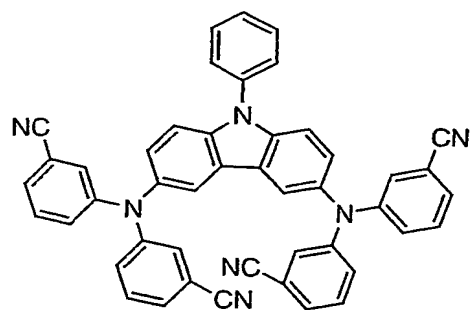




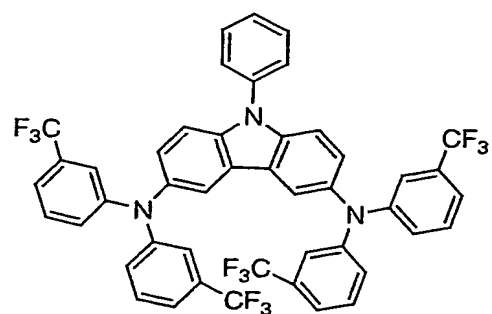
(57)



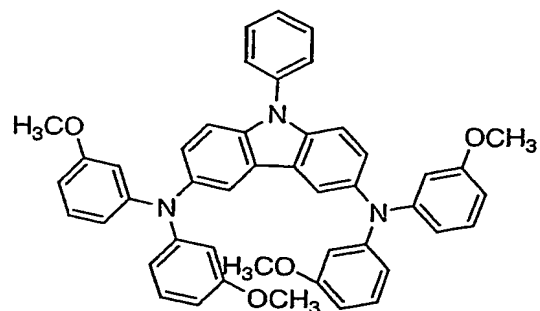
(58)



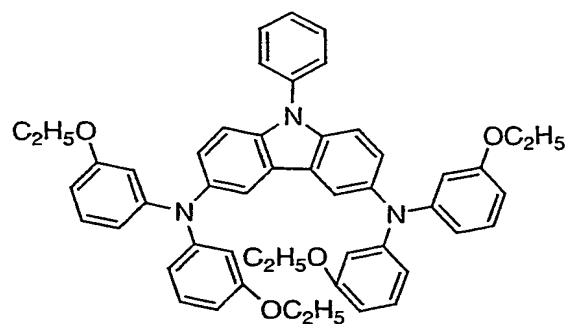
(59)



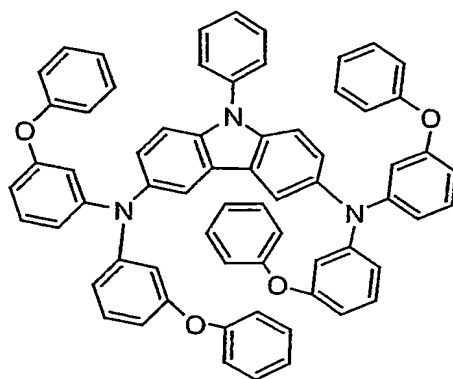
(60)



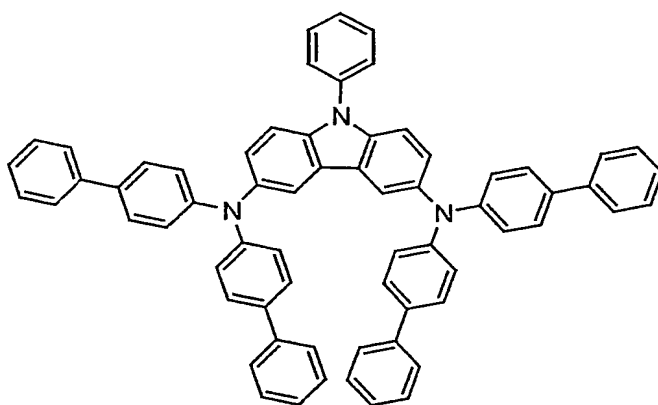
(61)



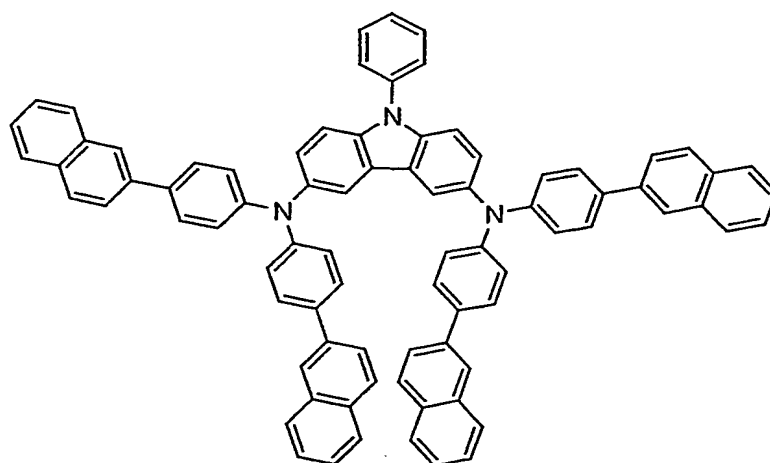
(62)



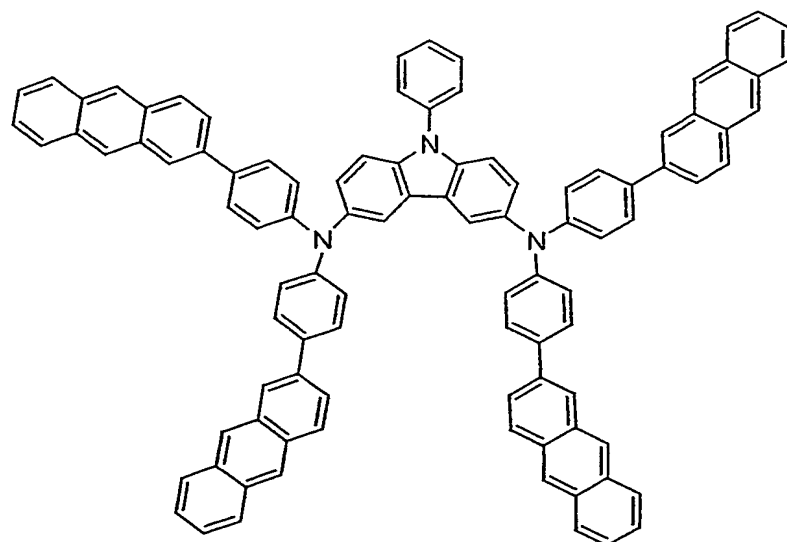
(63)



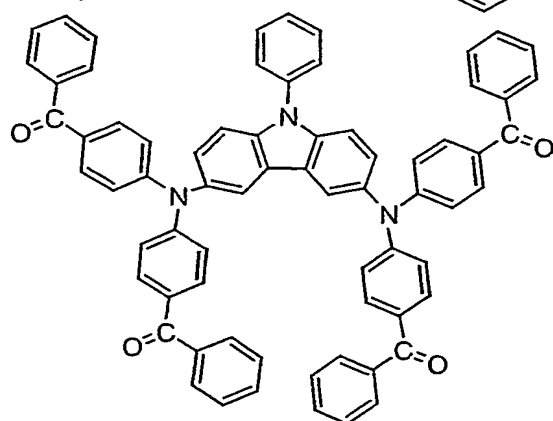
(64)



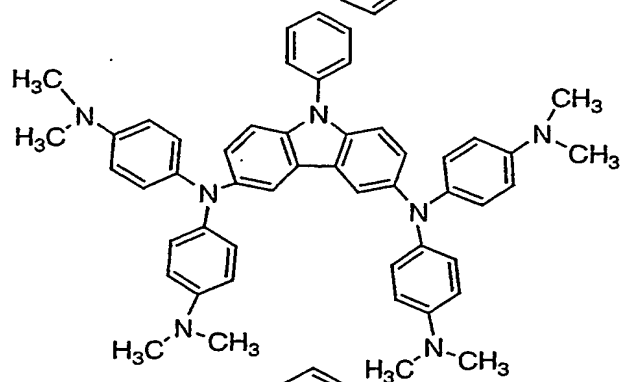
(65)



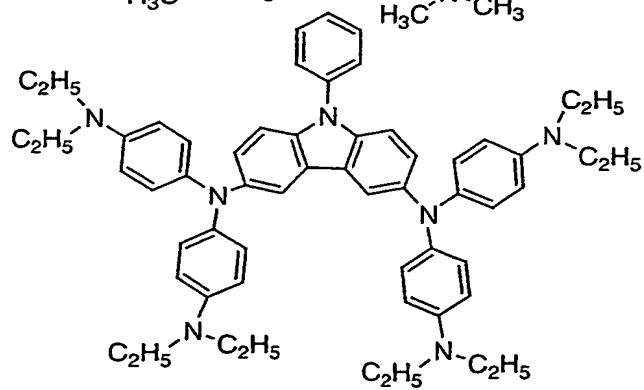
(66)



(67)

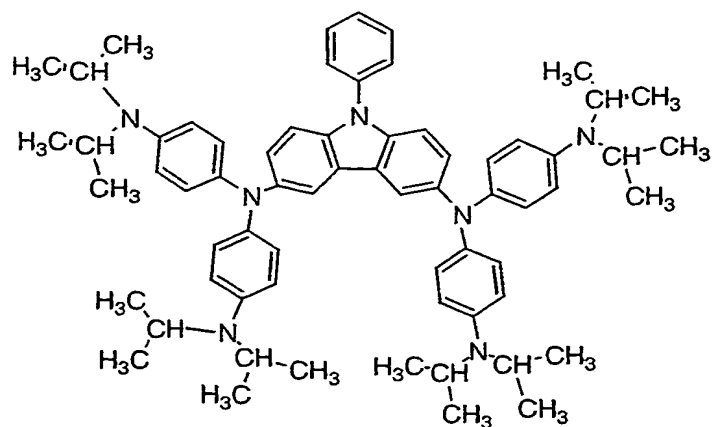


(68)

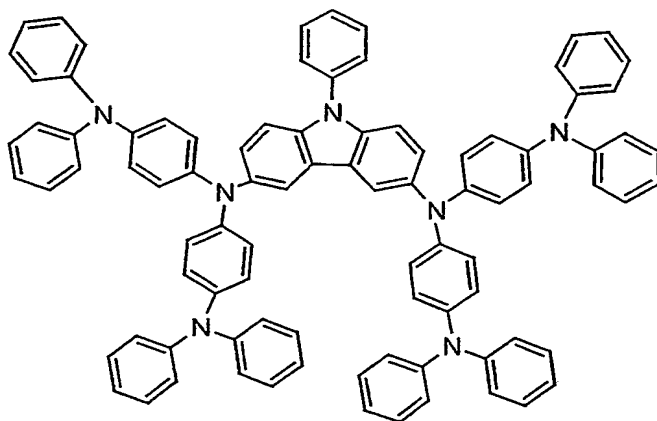


(69)

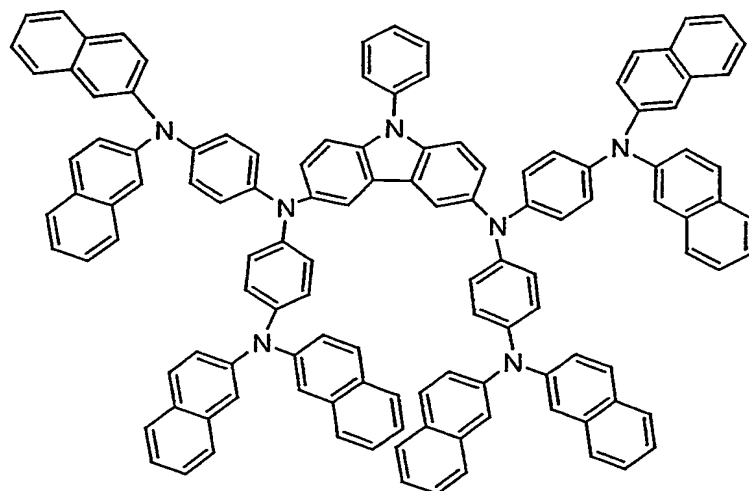
24



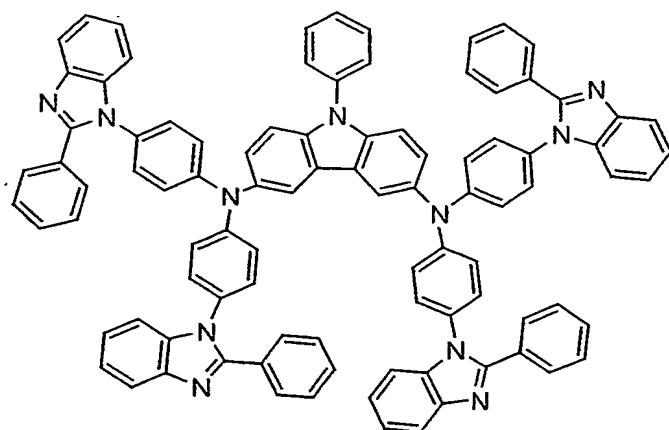
(70)



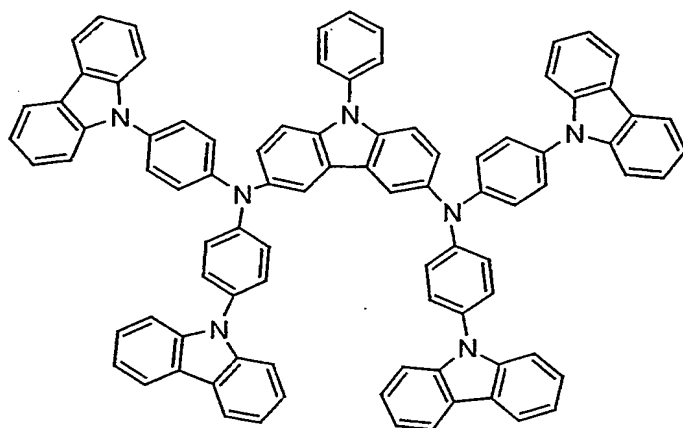
(71)



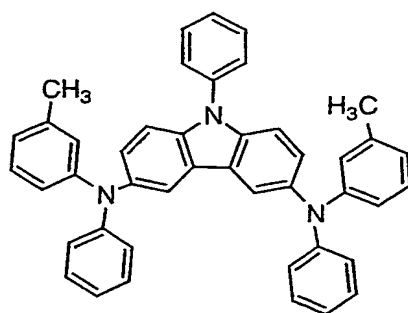
(72)



(73)

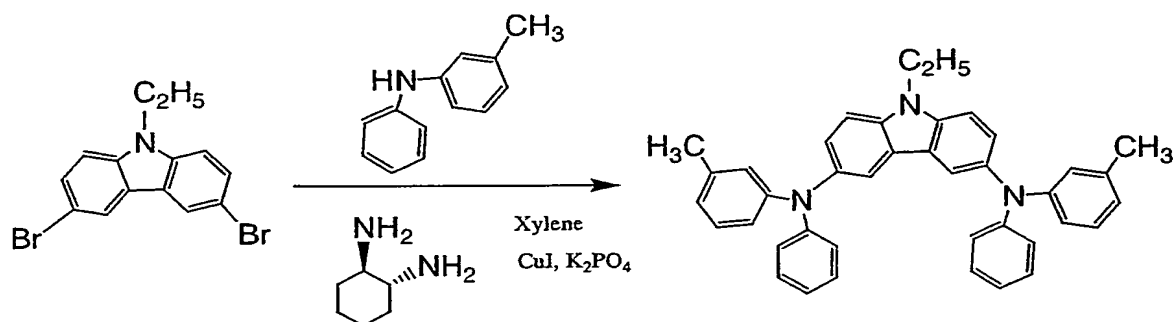


(74)



(75)

Various reactions can be applied to a synthesis method of the carbazole derivative according to the present invention. As a synthesis scheme of the carbazole derivative represented by the above-mentioned structure formula (56), there is the following method. However, the synthesis method of the carbazole derivative according to the present invention is not to be considered limited to this.



( 7 6 )

## 10 [Embodiment 2]

According to the present invention, a light-emitting element can be manufactured by using the carbazole derivative shown in Embodiment 1.

A light-emitting element according to the present invention has a structure that has an organic thin layer including a light-emitting layer (a layer including a luminescent material) between an anode and a cathode. The structure is not particularly limited, which can be selected appropriately for any purpose. For example, the structure may have protective films for suppressing quenching in a light-emitting region between the anode and the light-emitting layer or between the cathode and the light-emitting layer, that is, may have another layers such as a hole injecting layer, a hole transporting layer, an electron transporting layer, and an electron injecting layer. In this case, the carbazole derivative according to the present invention can be used as a

material for forming the light-emitting layer, the hole transporting layer, or the hole injecting layer.

In the light-emitting element according to the present invention, light generated by recombination of carriers in the layer including the luminescent material is emitted  
5 from one or both of the anode and the cathode to the outside. In other words, the anode is formed to include light-transmitting material in the case where light is emitted from the anode while the cathode is formed to include a light-transmitting material in the case where light is emitted from the cathode.

For the layer including the luminescent material, known materials can be used,  
10 and any of low molecular weight materials and high molecular weight materials can be used. The carbazole derivative according to the present invention is included in the layer including the luminescent material in the light-emitting element of the present embodiment. The materials for forming the layer including the luminescent material includes not only organic compounds but also an inorganic compound included in a  
15 portion of the layer including the luminescent material.

In the present invention, in the case of using the carbazole derivative for the light-emitting layer, the layer including the luminescent material can be formed by combining a light emitting layer including a luminescent material with a layer which do not include a luminescent material between electrodes. In other words, the layer  
20 including the luminescent material can have a laminated structure by combining layers such as the hole injecting layer, the hole transporting layer, the hole blocking layer, the electron transporting layer, and the electron injecting layer as appropriate in addition to the light-emitting layer.

Now, a light-emitting element that has a first electrode that functions as an  
25 anode; a hole injecting layer, a hole transporting layer, a light-emitting layer, an electron transporting layer, and a hole blocking layer, which are formed in this order on the first electrode; and a second electrode that functions as a cathode, which is formed further

thereon, and includes the carbazole derivative according to the present invention as a material for forming the hole transporting layer will be described.

It is preferable that the light-emitting element according to the present invention is supported by a substrate. The substrate is not particularly limited, and a  
5 substrate that is used for a conventional light-emitting element, for example, a substrate including a material such as glass, quartz, or transparent plastic can be used.

As an anode material for the light-emitting element according to the present invention, it is preferable to use a metal, an alloy, an electrically conductive compound, or a mixture thereof, which has a large work function (a work function of 4.0 eV or  
10 more). As a specific example of the anode material, a metal such as gold (Au), platinum (Pt), nickel (Ni), tungsten (W), chromium (Cr), molybdenum (Mo), iron (Fe), cobalt (Co), copper (Cu), or palladium (Pd), and a nitride of a metal material such as TiN can be used in addition to ITO (indium tin oxide) and IZO (indium zinc oxide) of indium oxide mixed with zinc oxide (ZnO) at 2 to 20 %.

15 On the other hand, as a cathode material, it is preferable to use a metal, an alloy, an electrically conductive compound, or a mixture of these, which has a small work function (a work function of 3.8 eV or less). As a specific example of the cathode material, an alkali metal (such as Li, Na, K, or Cs), an alkali earth metal (such as Mg or Ca), gold, silver, lead, aluminum, an alloy or mixed metal of aluminum and lithium, and  
20 an alloy or mixed metal of magnesium and silver can be used. Further, between the cathode including the metal mentioned above and an organic layer, one of a metal oxide and a metal halide may be used as an electron injecting layer. As specific examples of the electron injecting layer, metal oxides such as lithium oxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), magnesium oxide ( $\text{MgO}$ ), and aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and metal halides such as lithium fluoride  
25 ( $\text{LiF}$ ), magnesium fluoride ( $\text{MgF}_2$ ), strontium fluoride ( $\text{SrF}_2$ ) can be used.

A thin film including the anode material and a thin film including the cathode material are formed by a method such as evaporation or sputtering to form the anode



and the cathode respectively, which preferably have a film thickness of 10 to 500 nm.

As a hole injecting material for forming the hole injection layer, porphyrin-based compounds are efficient among organic compounds. For example, phthalocyanine (hereinafter, referred to as H<sub>2</sub>-Pc) and copper phthalocyanine (hereinafter, referred to as Cu-Pc) can be used. In addition, a material of a chemically doped conductive polymer such as polyethylene dioxythiophene (hereinafter, referred to as PEDOT) doped with polystyrene sulfonate (hereinafter, referred to as PSS) can be used.

As a hole transporting material for forming the hole transporting layer, the carbazole derivative according to the present invention can be used. In this case, any of the carbazole derivatives represented by the structure formulas (2) to (75) may be used.

As a luminescent material to be used for the light-emitting layer, in addition to metal complexes such as Alq<sub>3</sub>, Almq<sub>3</sub>, BeBq<sub>2</sub>, BAlq, Zn(BOX)<sub>2</sub>, and Zn(BTZ)<sub>2</sub>, various fluorescent pigments such as (hereinafter, referred to as TBiPy) are efficient. One of these materials may be used to form the light-emitting layer, or two or more of the materials may be combined to form the light-emitting layer.

As an electron transporting material for forming the electron transporting material, a metal complex that has a quinoline moiety or a benzoquinoline moiety such as tris (8 - quinolinolato) aluminum (hereinafter, referred to as Alq<sub>3</sub>), tris (4 - methyl - 8 - quinolinolato) aluminum (hereinafter, referred to as Almq<sub>3</sub>), or bis (10 - hydroxybenzo [h] - quinolinato) beryllium (hereinafter, referred to as BeBq<sub>2</sub>), and bis (2 - methyl - 8 - quinolinolato) - (4 - hydroxy - biphenyl) - aluminum (hereinafter, referred to as BAlq) that is a mixed ligand complex are preferred. In addition, there is also a metal complex that has an oxazole-based, thiazole-based, or benzimidazole-based ligand such as bis [2 - (2 - hydroxyphenyl) - benzoxazolato] zinc (hereinafter, referred to as Zn(BOX)<sub>2</sub>), bis [2 - (2 - hydroxyphenyl) - benzothiazolato] zinc (hereinafter, referred to

as  $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ , or tris - (2 - (2' - hydroxyphenyl) - 1 - phenyl - 1H - benzimidazolate) aluminum (hereinafter, referred to as  $\text{Al}(\text{PBI})_3$ ). In addition to the metal complexes, oxadiazole derivatives such as 2 - (4 - biphenyl) - 5 - (4 - tert - butylphenyl) - 1, 3, 4 - oxadiazole (hereinafter, referred to as PBD) and 1, 3 - bis [5 - (p - tert - butylphenyl) - 1, 3, 4 - oxadiazole - 2 - yl] benzene (hereinafter, referred to as OXD-7), triazole derivatives such as 3 - (4 - tert - butylphenyl) - 4 - phenyl - 5 - (4 - biphenyl) - 1, 2, 4 - triazole (hereinafter, referred to as TAZ) and 3 - (4 - tert - butylphenyl) - 4 - (4 - ethylphenyl) - 5 - (4 - biphenyl) - 1, 2, 4 - triazole (hereinafter, referred to as p-EtTAZ), phenanthroline derivatives such as bathophenanthroline (hereinafter, referred to as BPhen) and bathocuproin (hereinafter, referred to as BCP), and benzimidazole derivatives such as 2, 2', 2'' - (1, 3, 5 - benzenetriyl) tris - [1 - phenyl - 1H - benzimidazole] (hereinafter, referred to as TPBI), 1, 3, 5 - tris [4 - (1 - phenyl - 1H - benzimidazole - 2 - yl) phenyl] benzene (hereinafter, referred to as TPBIBB), and 9 - phenyl - 2, 4, 5, 7 - tetrakis (1 - phenyl - 1H - benzimidazole - 2 - yl) - carbazole (hereinafter, referred to as PBIC) can be used.

As a hole blocking material for forming the hole blocking layer, materials such as the above-mentioned BAQ, OXD-7, TAZ, p-EtTAZ, BPhen, and BCP can be used.

As described above, the carbazole derivative according to the present invention can be used as a material for forming the hole transporting layer.

Next, a case of using the carbazole derivative according to the present invention as a material for forming the light-emitting layer will be described.

The carbazole derivative according to the present invention can also be used as a host material or guest material of the light-emitting layer.

In the case of using the carbazole derivative according to the present invention as a host material of the light-emitting layer, triplet luminescent materials (phosphorescent materials) such as tris (2 - phenylpyridine) iridium (hereinafter, referred to as  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) and 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 - octaethyl - 21H, 23H - porphyrin -

platinum (hereinafter, referred to as PtOEP) can be used as a guest material in addition to quinacridone, diethyl quinacridone (DEQ), rubrene, perylene, DPT, Co-6, PMDFB, BTX, ABTX, DCM, and DCJT.

In the case of using the carbazole derivative according to the present invention  
5 as a guest material of the light-emitting layer, materials such as TPD,  $\alpha$ -NPD, TCTA, PBD, OXD-7, BCP can be used as a host material.

As a hole transporting material for forming the hole transporting layer, an aromatic amine-based compound (that is, a compound that has a benzene ring-nitrogen bond) is preferred. As materials that are widely used, for example, in addition to N, N'  
10 - bis (3 - methylphenyl) - N, N' - diphenyl - [1, 1' - biphenyl] - 4, 4' - diamine (hereinafter, referred to as TPD), derivatives thereof such as 4, 4' - bis [N - (1 - naphthyl) - N - phenyl - amino] - biphenyl (hereinafter, referred to as  $\alpha$ -NPD), starburst aromatic amine compounds such as 4, 4', 4'' - tris (N-carbazolyl) - triphenylamine (hereinafter, referred to as TCTA), 4, 4', 4'' - tris (N, N - diphenyl -  
15 amino) - triphenylamine (hereinafter, referred to as TDATA), and 4, 4', 4'' - tris [N - (3 - methylphenyl) - N - phenyl - amino] - triphenylamine (hereinafter, referred to as MTDATA), and pyrene derivatives such as TBiPy are included.

As described above, a light-emitting element from which stable light emission can be obtained at a reduced driving voltage efficiently for a long stretch of time can be  
20 manufactured by using the carbazole derivative according to the present invention, which has material properties of having a great hole transporting property, permitting an uniform film to be formed, and being unlikely to undergo crystallization and morphologically stable.

### 25 [Embodiment 3]

In the present embodiment, a light-emitting element using the carbazole derivative according to the present invention is manufactured over a substrate including

a material such as glass, quartz, or transparent plastic. By manufacturing a plurality of light-emitting elements using the carbazole derivative according to the present invention over a substrate, a passive matrix light-emitting device can be manufactured. In addition, other than the substrate including the material such as glass, quartz, or transparent plastic, for example, as shown in Fig. 1, a light-emitting element in contact with a thin film transistor (TFT) array may be manufactured. In Fig. 1, reference numeral 10 denotes a substrate, portions 11 and 12 surrounded by dashed lines respectively denote TFTs, and reference numerals 14, 15, 16, and 17 respectively denote a first electrode, a layer including a luminescent material, a second electrode, and a wiring. In addition, a portion where the first electrode 14, the layer 15 including the luminescent material, and the second electrode 16 are laminated functions a light-emitting element 13. In this way, an active matrix light-emitting device where driving of a light-emitting element is controlled by a TFT can be manufactured. The structures of the TFTs are not particularly limited. For example, a staggered TFT and an inversely staggered TFT may be used. In addition, the degree of crystallinity a semiconductor layer forming the TFT is not particularly limited, either. A crystalline semiconductor layer or an amorphous semiconductor layer may be used to form the TFT.

## [Example 1]

### (Synthesis Example 1)

In Synthesis Example 1, an example of synthesizing the carbazole derivative represented by the above-mentioned structure formula (56) will be specifically exemplified.

In an atmosphere of argon, 16.59 g (30 mmol) of N - ethyl - 3, 6 - dibromocarbazole and 12.09 g (66 mmol) of 3 - methyldiphenylamine were dissolved in 100ml of dehydrated xylene. Then, 5.7 g (30 mmol) of copper iodide and 22.8 g (200

mmol) of trans-cyclohexanediamine were added to the xylene solution, and stirring was performed at 160 °C for 30 minutes. After the stirring, 27.6 g (130 mmol) of potassium phosphate was added, and stirring was performed further for 9 days. After the stirring and cooling to room temperature, 300 ml of toluene was added, and a precipitated object was filtered. The obtained filtrate was condensed, diethyl ether was added to the filtrate, and a precipitated object was filtered. Then, when methanol was added to the obtained filtrate, a tarry object was precipitated on a surface of the beaker. The filtrate with the tarry object was left at rest overnight, and the liquid phase was removed by decantation to obtain the tarry object. This obtained tarry object was purified by silica gel column chromatography using hexane:chloroform (1:2) to obtain 3, 6 - bis [N - (3 - methylphenyl) - N - phenylamino] - 9 - ethylcarbazole (the above structure formula (56); hereinafter, referred to as EtCzmP2) that is light green powder. The obtained EtCzmP2 was purified by sublimation while setting at a higher temperature of 300 °C and a lower temperature of 200 °C. The yield after the purification by sublimation was approximately 10 %.

It was determined according to a thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) measurement that the thermal decomposition temperature of the obtained EtCzmP2 was 310 °C. When vacuum deposition was used to deposit the carbazole derivative, it was possible to form a uniform film.

When fluorescence spectrums of a thin film and solution (solvent: methanol) of the obtained EtCzmP2 were measured, the obtained fluorescence spectrums respectively had a maximum peak at 435 nm with respect to an excitation wavelength (312 nm) in the case of the thin film and a maximum peak at 400 nm with respect to an excitation wavelength (290 nm) in the case of the solution (Fig. 2). In addition, when UV-Vis absorption spectrums of the thin film and solution (solvent: methanol) of the obtained EtCzmP2 were measured, a maximum absorption wavelength of 312 nm was obtained in the case of the thin film and a maximum absorption wavelength of 303 nm was

obtained in the case of the solution (Fig. 3).

Further, the value of a HOMO level that was measured by using Electron Spectrometer for Chemical Analysis AC-2 (from Riken Keiki Co., Ltd.) is -5.18 eV. In addition, the value of a LUMO level that was estimated by adding the value of an absorption edge of the absorption spectrum (Fig. 3), as an energy gap, to the value of the HOMO level is -1.71 eV.

#### (Synthesis Example 2)

In Synthesis Example 2, an example of synthesizing the carbazole derivative represented by the above-mentioned structure formula (75) will be specifically exemplified.

In Synthesis Example 2, a raw material, 12.03 g (30 mmol) of N - phenyl - 3, 6 - dibromocarbazole was used to obtain 3, 6 - bis [N - (3 - methylphenyl) - N - phenylamino] - 9 - phenylcarbazole (the above structure formula (75); hereinafter, referred to as PhCzmP2) that is a carbazole derivative according to the present invention in the same way as in Synthesis Example 1 described above. The obtained PhCzmP2 was purified by sublimation while setting at a higher temperature of 290 °C and a lower temperature of 90 °C. The yield after the purification by sublimation was approximately 10 %. Fig. 4 shows a <sup>1</sup>H NMR spectrum of the obtained PhCzmP2, and Fig. 5 shows an enlarged view of a region (A) surrounded by a dashed line in Fig. 4. Here is data of the <sup>1</sup>H NMR of the obtained PhCzmP2.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d); δ = 3.31 (s, 6H), 6.74 (s, 2H), 6.75 (d, j = 6.0, 4H), 6.85-6.91 (m, 6H), 7.08 (t, j = 7.8, 2H), 7.15-7.20 (m, 6H), 7.33 (d, j = 8.7, 2H), 7.51 (t, j = 7.2, 1H), 7.58-7.68 (m, 4H), 7.91 (s, 2H)

It was determined according to a TG-DTA measurement that the thermal decomposition temperature of the obtained PhCzmP2 was 230 °C. When vacuum deposition was used to deposit the carbazole derivative, it was possible to form an

uniform film.

When fluorescence spectrums of a thin film and solution (solvent: methanol) of the obtained PhCzmP2 were measured, the obtained fluorescence spectrums respectively had a maximum peak at 430 nm with respect to an excitation wavelength (308 nm) in the case of the thin film and a maximum peak at 439 nm with respect to an excitation wavelength (320 nm) in the case of the solution (Fig. 6). In addition, when an UV-Vis absorption spectrum of the thin film of the obtained PhCzmP2 was measured, a maximum absorption wavelength of 308 nm was obtained (Fig. 7).

Further, the values of a HOMO level and a LUMO level that were measured in the same way as in Synthesis Example 1 described above are -5.40 eV and -2.39 eV, respectively.

### (Synthesis Example 3)

In Synthesis Example 3, an example of synthesizing the carbazole derivative represented by the above-mentioned structure formula (76) will be specifically exemplified.

In Synthesis Example 3, raw materials, 12.03 g (30 mmol) of N - phenyl - 3, 6 - dibromocarbazole and diphenylamine (12.18 g, 72 mmol) were used to obtain N - phenyl - 3, 6 - di - (diphenylamino) carbazole (3, 6 - di - (diphenylamino) N - phenylcarbazole) (the above structure formula (76); hereinafter, referred to as PhCzP2) that is a carbazole derivative according to the present invention in the same way as in Synthesis Example 1 described above. The obtained PhCzP2 was purified by sublimation while setting at a higher temperature of 270 °C and a lower temperature of 175 °C. The yield after the purification by sublimation was approximately 50 %. Fig. 8 shows a  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the obtained PhCzP2, Fig. 9 shows a  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the obtained PhCzP2, and Fig. 10 shows an enlarged view of a region (A) surrounded by a dashed line in Fig. 9. Here is data of  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR of the

obtained PhCzP2.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO-d);  $\delta$  = 6.88-6.95 (m, 12H), 7.17-7.23 (m, 10H), 7.35 (d,  $j$  = 4.5, 6H), 7.56-7.69 (m, 5H), 7.97 (s, 2H)

$^{13}\text{C}$  NMR (300 MHz, DMSO-d);  $\delta$  = 111.1, 119.4, 121.6, 122.0, 123.6, 126.4,  
5 126.8, 127.8, 129.3, 130.2, 136.7, 138.2, 139.9, 148.0

It was determined according to a TG-DTA measurement that the thermal decomposition temperature of the obtained PhCzP2 was 365 °C. When vacuum deposition was used to deposit the carbazole derivative, it was possible to form an uniform film.

10 When fluorescence spectrums of a thin film and solution (solvent: dichloromethane) of the obtained PhCzP2 were measured, the obtained fluorescence spectrums respectively had a maximum peak at 429 nm with respect to an excitation wavelength (313 nm) in the case of the thin film and a maximum peak at 435 nm with respect to an excitation wavelength (315 nm) in the case of the solution (Fig. 11). In  
15 addition, when UV-Vis absorption spectrums of the thin film and dichloromethane solution of the obtained PhCzP2 were measured, a maximum absorption wavelength of 313 nm was obtained in the case of the thin film and a maximum absorption wavelength of 305 nm was obtained in the case of the solution (Fig. 12).

Further, the values of a HOMO level and a LUMO level that were measured in  
20 the same way as in Synthesis Example 1 described above are -5.31 eV and -2.57 eV, respectively.

#### [Example 2]

In the present example, a case of using a carbazole derivative according to the  
25 present invention for a portion of a layer including a luminescent material to manufacture a light-emitting element, specifically, a structure in the case of a carbazole derivative according to the present invention as a hole transporting material will be



described with reference to Fig. 13.

First, a first electrode 101 for a light-emitting element is formed over a substrate 100. In the present example, the first electrode 101 functions as an anode. ITO that is a transparent conductive film is used as a material to form the first electrode  
5 101 with a film thickness of 110 nm by sputtering.

Next, a layer 102 including a luminescent material is formed on the first electrode (anode) 101. The layer 102 including the luminescent material in the present example has a laminated structure including a hole injecting layer 111, a hole transporting layer 112, a light-emitting layer 113, an electron transporting layer 114, and  
10 an electron injecting layer 115.

The substrate over which the first electrode 101 is formed fixed in a substrate holder of a commercially produced vacuum deposition device with the surface at which the first electrode 101 is formed down, copper phthalocyanine (hereinafter, referred to as Cu-Pc) is put in an evaporation source provided in the vacuum deposition device, and  
15 then, the hole injecting layer 111 is formed by evaporation using resistance heating to have a film thickness of 20 nm. As a material for forming the hole injecting layer 111, a known hole injecting material can be used.

Then, the hole transporting layer 112 is formed. In the present example, as a material for forming the hole transporting layer 112, EtCzmP2 that is a carbazole derivative according to the present invention is used to form the hole transporting layer  
20 112 with a film thickness of 40 nm by evaporation.

Then, the light-emitting layer 113 is formed. In the light-emitting layer 113, a hole and an electron are recombined to generate luminescence (to emit light). As a material for forming the light-emitting layer 113, known luminescent materials can be  
25 used. In the present example, TBiPy is used to form the light-emitting layer 113 with a film thickness of 30 nm by evaporation.

Then, the electron transporting layer 114 is formed. As a material for forming

the electron transporting layer 114, a known electron transporting material can be used. In the present example,  $\text{Alq}_3$  is used to form the electron transporting layer 114 with a film thickness of 20 nm by evaporation.

Then, the electron injecting layer 115 is formed. As a material for forming  
5 the electron injecting layer 115, a known electron injecting material can be used. In the present example, calcium fluoride (hereinafter, referred to as  $\text{CaF}_2$ ) is used to form the electron transporting layer 115 with a film thickness of 2 nm by evaporation.

After forming the layer 102 including the luminescent material, which is formed by laminating the hole injecting layer 111, the hole transporting layer 112, the  
10 light-emitting layer 113, the electron transporting layer 114, and the electron injecting layer 115 in this way, a second electrode 103 that functions as a cathode is formed by sputtering or evaporation. In the present example, aluminum (150 nm in film thickness) is formed by evaporation on the layer 102 including the luminescent material to obtain the second electrode 103.

15 In this way, the light-emitting element using the carbazole derivative according to the present invention is formed.

When a voltage is applied to the manufactured light-emitting element, blue luminescence was observed at a voltage of 5 V or more, and at an applied voltage of 10 V, blue luminescence with a luminance of  $949 \text{ cd/m}^2$  (CIE chromatic coordinated of the  
20 EL (electroluminescence) :  $x = 0.170$ ,  $y = 0.184$ ) was observed. The luminous efficiency at the voltage of 10 V was 1.49 cd/A.

### [Example 3]

In the present example, a case of using a carbazole derivative according to the  
25 present invention as a hole transporting material will be described with reference to Fig. 14. In the present example, structures of a substrate 200, a first electrode 201, a second electrode 203, a hole injecting layer 211, a light-emitting layer 213, an electron

transporting layer 214, and an electron injecting layer 216 are the same as those of Example 2. Accordingly, descriptions thereof are omitted.

Of a layer 202 including a luminescent material to be formed on a first electrode 201, a hole transporting layer 212 to be formed to come in contact with the hole injecting layer 211 as shown in Fig. 14 is formed by evaporation using PhCzmp2 that is a carbazole derivative according to the present invention to have a film thickness of 40 nm.

Then, a light-emitting element using the carbazole derivative according to the present invention can be manufactured by forming the second electrode 203 on the layer 202 including the luminescent material, which is formed by laminating the hole injecting layer 211, the hole transporting layer 212, the light-emitting layer 213, the electron transporting layer 214, and the electron injecting layer 215 in this way.

In this way, the light-emitting element using the carbazole derivative according to the present invention is manufactured.

When a voltage is applied to the manufactured light-emitting element, blue luminescence was observed at a voltage of 4.6 V or more, and at an applied voltage of 10 V, blue luminescence with a luminance of  $2105 \text{ cd/m}^2$  (CIE chromatic coordinated of the EL (electroluminescence) :  $x = 0.197$ ,  $y = 0.239$ ) was observed. The luminous efficiency at the voltage of 10 V was  $1.87 \text{ cd/A}$ .

The carbazole derivative according to the present invention has a hole transporting property. Therefore, the carbazole derivative can be used as a hole transporting layer of a layer including a luminescent material, as shown in Examples 2 and 3 described above. Further, the carbazole derivative according to the present invention permits a uniform film to be formed, and is unlikely to undergo crystallization and morphologically stable, which makes it possible to expand the life of a light-emitting element.

## [Example 4]

In the present example, a light-emitting device that has a light-emitting element according to the present invention in a pixel portion will be described with reference to Figs. 15A and 15B. Fig. 15A is a top view showing the light-emitting device and Fig. 15B is a cross-sectional view taken along line A-A' in Fig. 15A. Reference numeral 601 indicated by a dotted line denotes a driver circuit portion (a source side driver circuit), reference numeral 602 denotes a pixel portion, and reference numeral 603 denotes a driver circuit portion (a gate side driver circuit). In addition, reference numerals 604 and 605 denote a sealing substrate and a sealing material, respectively. The inside surrounded by the sealing material 605 is a space 607.

Reference numeral 608 denotes a leading wiring for transmitting signals to be input to the source side driver circuit 601 and the gate side driver circuit 603, and receives signals such as a video signal, a clock signal, a start signal, and a reset signal from FPC (Flexible Printed Circuit) 609 that serves as an external input terminal. A printed wiring board (PWB) may be attached to this FPC. The light-emitting device in the specification includes not only a light-emitting device body but also a state where an FPC or a PWB is attached thereto.

Next, the sectional structure will be explained with reference to Fig. 15B. The driver circuits and the pixel portion are formed over a substrate 610. Here, the source side driver circuit 601 as the driver circuit portion and the pixel portion 602 are shown.

In the source side driver circuit 601, a CMOS circuit is formed of a combination of an n-channel TFT 623 and a p-channel TFT 624. The TFTs forming the driver circuit may be formed of a known CMOS circuit, PMOS circuit, or NMOS circuit. Although the present example shows a driver integrated type in which a driver circuit is formed over a substrate, which is not always necessary, the driver circuit can be formed not over the substrate but outside the substrate.

The pixel portion 602 has a plurality of pixels, each including a switching TFT

611, a current controlling TFT 612, and a first electrode 613 electrically connected to a drain of the controlling TFT 612. In addition, an insulator 614 is formed to cover an edge of the first electrode 613. Here, a positive photosensitive acrylic resin film is used to form the insulator 614.

5        Besides, in order to obtain a favorable coverage, the insulator 614 is made to have a top portion or bottom portion formed with a curved surface with a curvature. For example, in the case of using positive photosensitive acrylic as a material for the insulator 614, it is preferable that only a top portion of the insulator 614 has a curved surface with a curvature radius (0.2  $\mu\text{m}$  to 3  $\mu\text{m}$ ). In addition, any of a negative  
10        photosensitive material that becomes insoluble in an etchant by light and a positive photosensitive material that becomes soluble in an etchant by light can be used as the insulator 614.

      On the first electrode 613, an electroluminescent layer which is a layer including a luminescent material 616 and a second electrode 617 are formed. Here, as  
15        a material to be used for the first electrode 613 that functions as an anode, it is preferable to use a material that has a large work function. For example, in addition to single layers such as an ITO (indium tin oxide) film, an indium zinc oxide (IZO) film, a titanium nitride film, a chromium film, a tungsten film, a Zn film, and a Pt film, laminated structures such as a laminate of a titanium nitride film and a film including  
20        aluminum as its main component and a three-layer structure of a titanium nitride film, a film including aluminum as its main component, and a titanium nitride film can be used. When a laminated structure is employed, the wiring has a lower resistance, favorable ohmic contact can be taken, and it is possible to function as an anode.

      The electroluminescent layer 616 is formed by evaporation that uses an  
25        evaporation mask or by inkjet. The electroluminescent layer 616 includes a carbazole derivative according to the present invention. As a material to be used in combination with the carbazole derivative, low molecular weight materials, middle molecular weight

materials (including an oligomer and a dendrimer) or high molecular weight materials may be used. In addition, as a material to be used for the layer including the luminescent material, it is often the case that an organic material is used for a single layer or laminate. However, the present invention includes a structure in which an  
5 inorganic compound is used for a part of a film including an organic compound.

In addition, as a material to be used for the second electrode (cathode) 617 formed on the electroluminescent layer 616, a material that has a small work function (Al, Ag, Li, or Ca; an alloy thereof such as MgAg, MgIn, AlLi, or CaF<sub>2</sub>; or CaN) may be used. In the case of transmitting light generated in the electroluminescent layer 616  
10 through the second electrode 617, it is preferable to use a laminate of a metal thin film that has a thinned film thickness and a transparent conductive film (such as ITO (an alloy of indium oxide and tin oxide), an ally of indium oxide and zinc oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO), or zinc oxide (ZnO)) as the second electrode (cathode) 617.

Further, the sealing substrate 604 and the substrate 610 are bonded with the  
15 sealing material 605 to have a structure where a light-emitting element 618 is provided in the space 607 surrounded by the substrate 610, the sealing substrate 604, and the sealing material 605. The space 607 also includes a structure of filling with the sealing material 605 in addition to a case of filling with an inert gas (such as nitrogen or argon).

It is preferable to use an epoxy resin for the sealing material 605. In addition,  
20 it is desirable to use a material that hardly allows permeation of moisture or oxygen. Further, as a material to be used for the sealing substrate 604, a plastic substrate including FRP (Fiberglass-Reinforced Plastics), PVF (polyvinylfluoride), Mylar, polyester, or acrylic can be used besides a glass substrate and a quartz substrate.

In this way, the light-emitting device that has the light-emitting element  
25 according to the present invention can be obtained.

The light-emitting device shown in the present example can be implemented freely in combination with any of the structures of the light-emitting elements shown in

Examples 1 to 3.

[Example 5]

In the present example, various electronic devices completed by using a  
5 light-emitting device that has a light-emitting element according to the present invention  
will be described.

As examples of electronic devices equipped with a light-emitting device  
formed according to the present invention, a video camera, a digital camera, a  
goggle-type display (head mount display), a navigation system, a sound reproduction  
10 device (such as an in-car audio system or an audio set), a laptop personal computer, a  
game machine, a personal digital assistance (such as a mobile computer, a cellular  
phone, a portable game machine, or an electronic book), and an image reproduction  
device equipped with a recording medium (specifically, a device equipped with a  
display device, which can reproduce a recording medium such as a digital versatile disc  
15 (DVD) and display the image) can be given. Figs. 16A and 16B show some specific  
examples of these electronic devices, which will be described.

Figs. 16A and 16B are a display device, which includes a frame body 2001, a  
support 2002, a display portion 2003, a speaker portion 2004, and a video input terminal  
2005. A light-emitting device formed according to the present invention is used for the  
20 display portion 2003 to manufacture the display device. The display device includes  
all devices for displaying information such as for a personal computer, for receiving TV  
broad casting, and for displaying an advertisement.

Fig. 16C is a cellular phone, which includes a main body 2701, a frame body  
2702, a display portion 2703, a voice input portion 2704, a voice output portion 2705,  
25 an operation key 2706, an external connection port 2707, and an antenna 2708. A  
light-emitting device that has a light-emitting element according to the present invention  
is used for the display portion 2703 to manufacture the cellular phone.

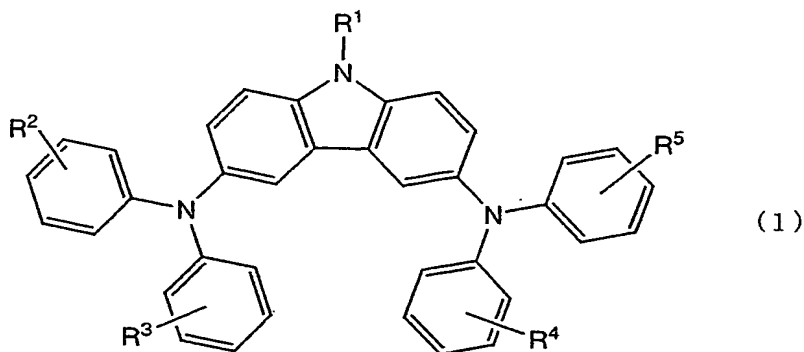
As described above, a light-emitting device that has a light-emitting element according to the present invention is quite widely applied. In addition, since a carbazole derivative according to the present invention is used to form the light-emitting element that is used for the light-emitting device, the light-emitting element has features of a low driving voltage and a long lifetime. Therefore, it is possible to reduce power consumption and extend a lifetime (that is, favorable display images can be obtained for a long time) by applying this light-emitting device to electronic devices in all fields.

Although the present invention has been fully described by way of example with reference to the accompanying drawings, it is to be understood that various changes and modifications will be apparent to those skilled in the art. Therefore, unless such changes and modifications depart from the scope of the present invention hereinafter defined, they should be construed as being included therein.



## CLAIMS

1. A carbazole derivative represented by the following general formula (1),



5            wherein R<sub>1</sub> is one of hydrogen, halogen, a cyano group, an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, a haloalkyl group having 1 to 20 carbon atoms, an alkoxy group having 1 to 20 carbon atoms, a substituted or unsubstituted aryl group, and a substituted or unsubstituted heterocyclic group, and R<sub>2</sub> to R<sub>5</sub> are identical or different, and are individually one of hydrogen, halogen, a cyano group, an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, an alkoxy group having 1 to 20 carbon atoms, an acyl group having 1 to 20 carbon atoms, a haloalkyl group having 1 to 20 carbon atoms, a dialkylamino group having 1 to 20 carbon atoms, a diarylamino group having 1 to 20 carbon atoms, a substituted or unsubstituted heterocyclic group, and a carbazolyl group.

15            2. A light-emitting element comprising the carbazole derivative according to claim 1.

             3. A light-emitting element comprising the carbazole derivative according to claim 1 as a hole transporting material.

20

             4. A light-emitting element comprising the carbazole derivative according to claim 1 as a luminescent material.

5. A light-emitting element comprising the carbazole derivative according to claim 1 and a guest material.

5           6. A light-emitting element comprising the carbazole derivative according to claim 1 and a host material.

7. A light-emitting device comprising the carbazole derivative according to claim 1.

10

8. An electronic device comprising the carbazole derivative according to claim 1, wherein the electronic device is selected from the group consisting of a video camera, a digital camera, a goggle-type display, a navigation system, a sound reproduction device, a laptop personal computer, a game machine, a personal digital assistance and  
15   an image reproduction device equipped with a recording medium.

1/17

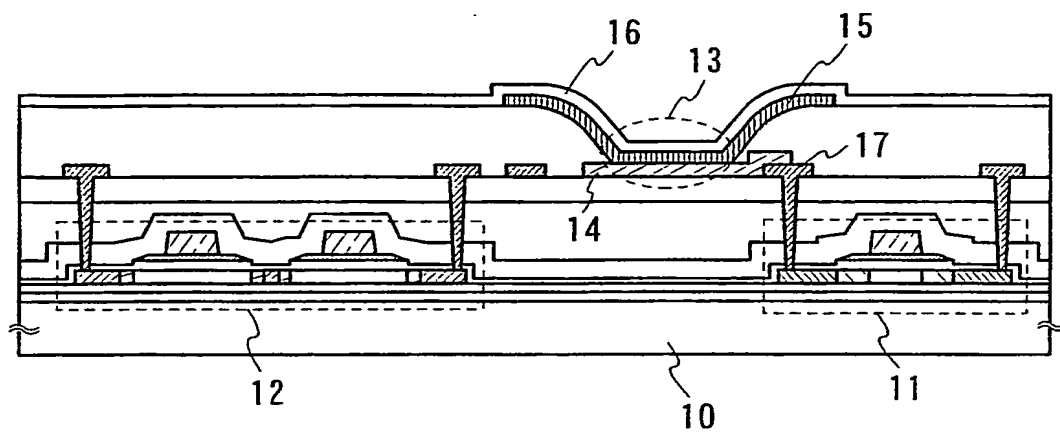


Fig. 1

2/17

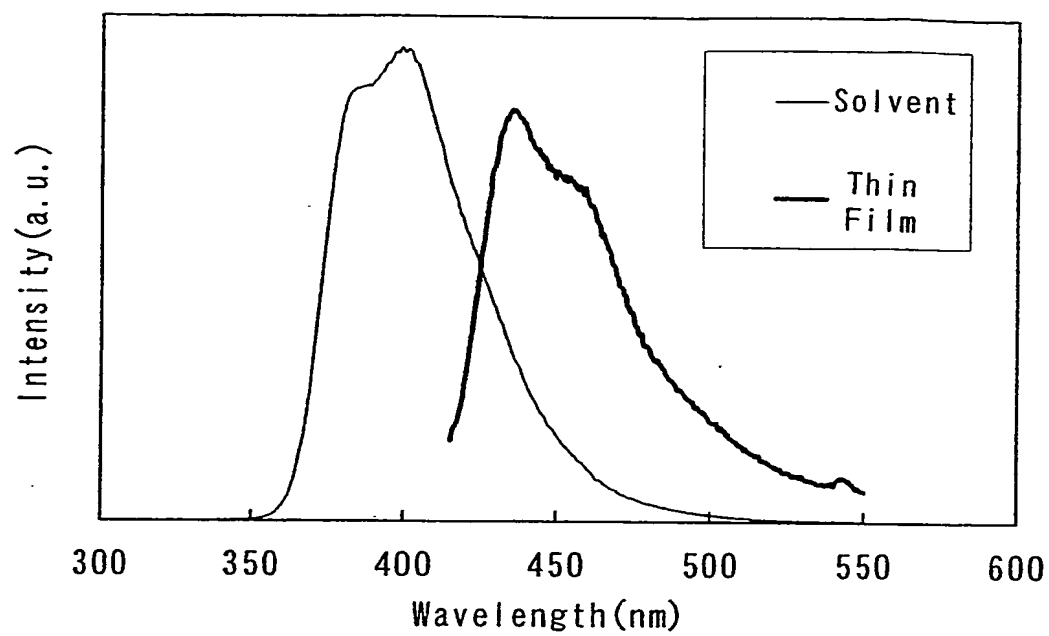


Fig. 2

3/17

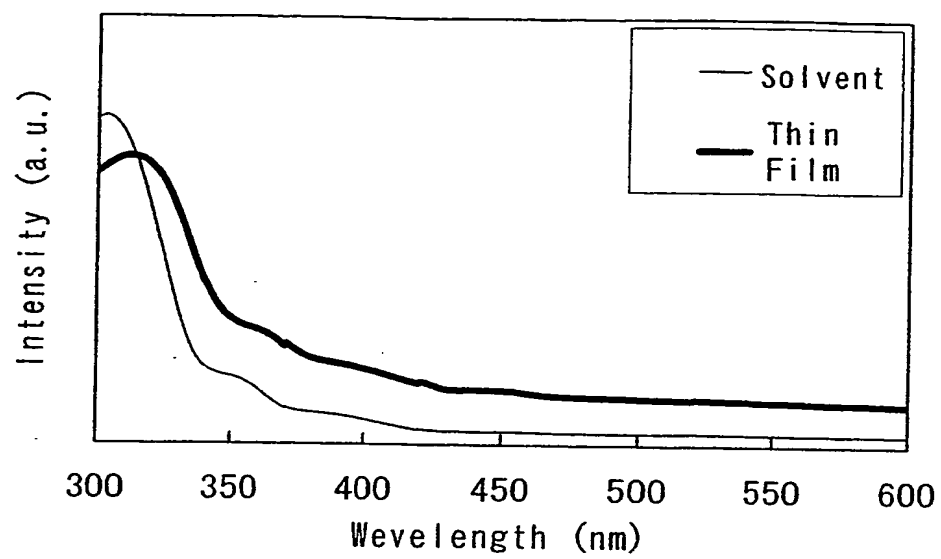


Fig. 3

4/17

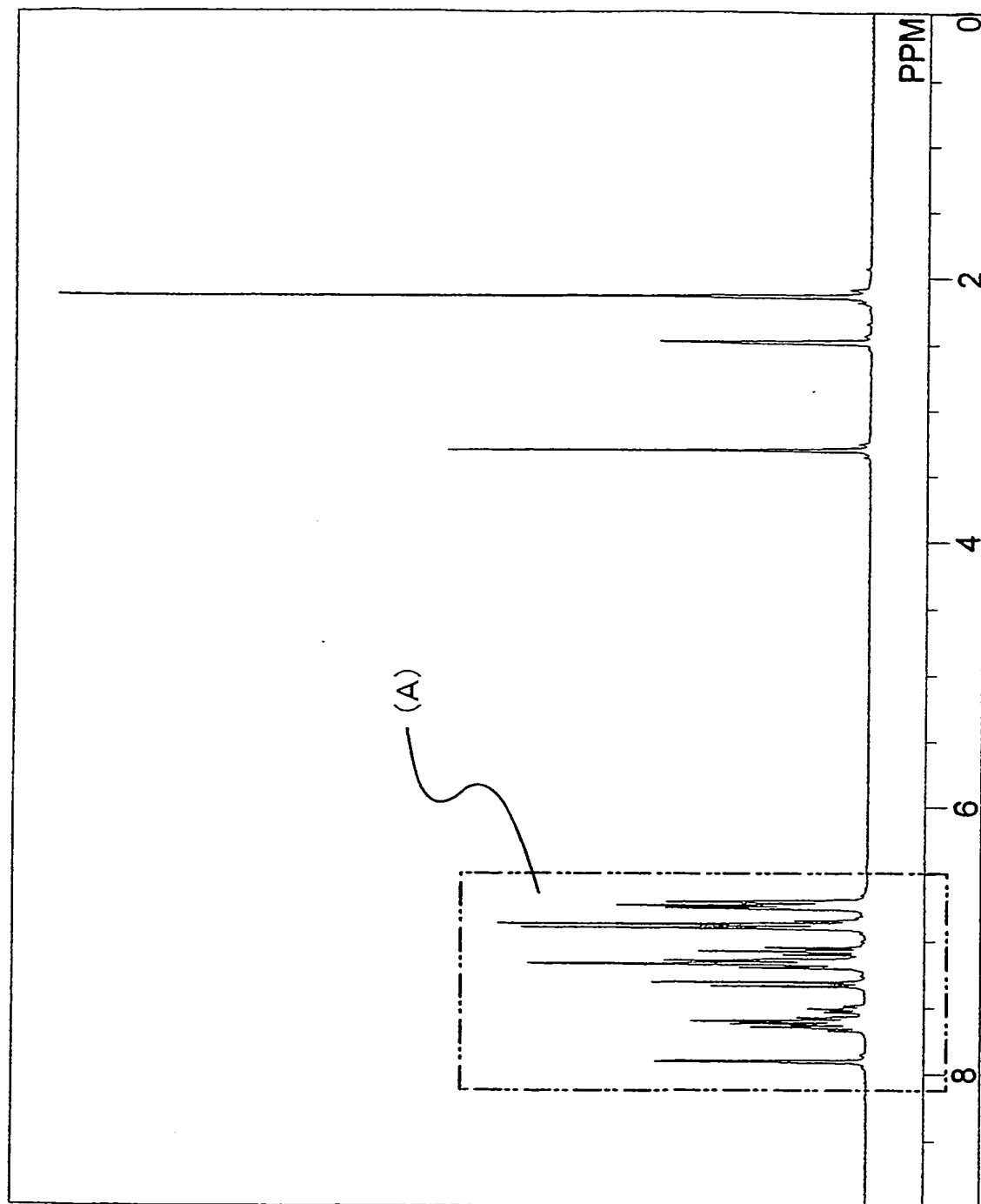


Fig. 4

5/17

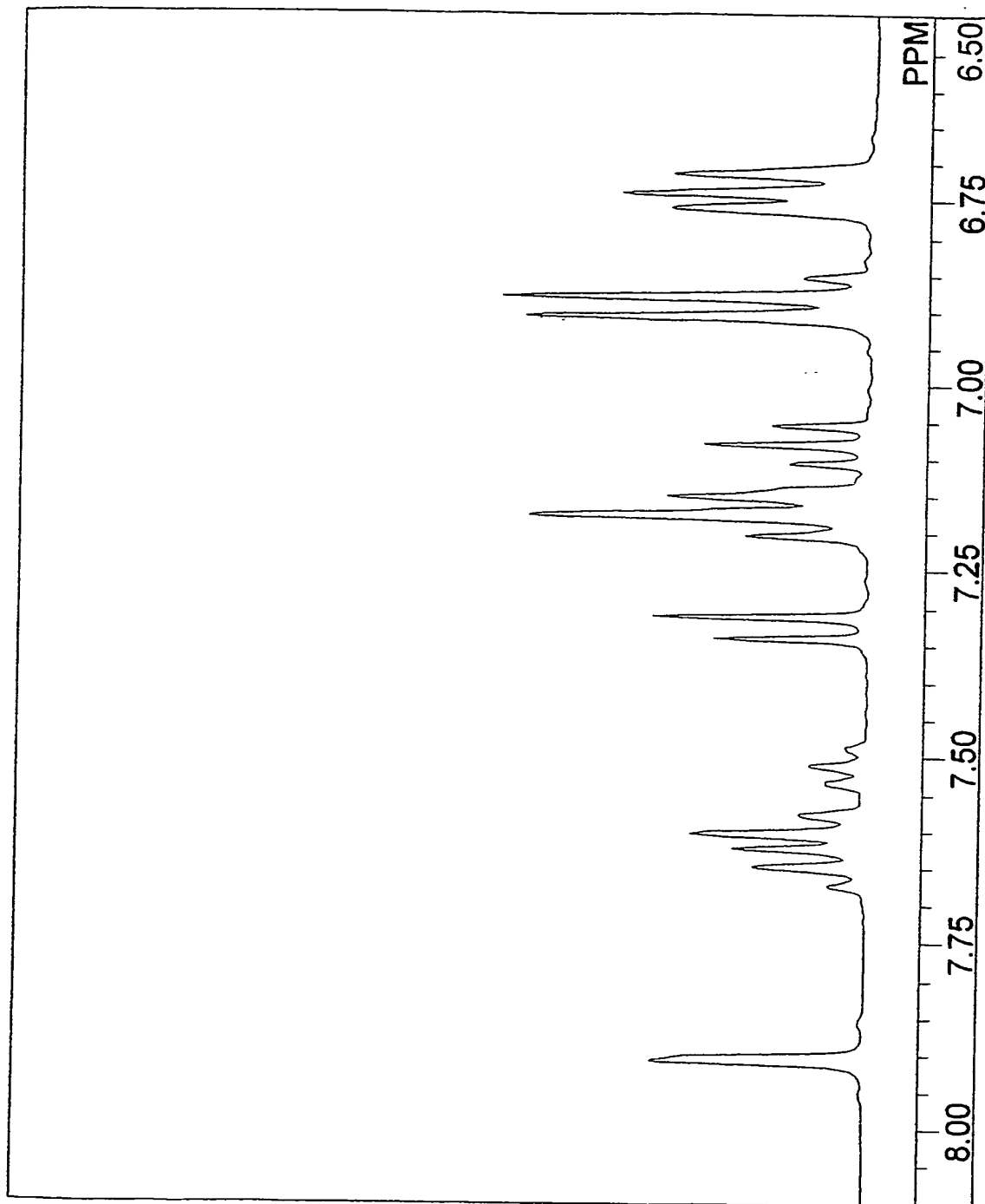


Fig. 5

6/17

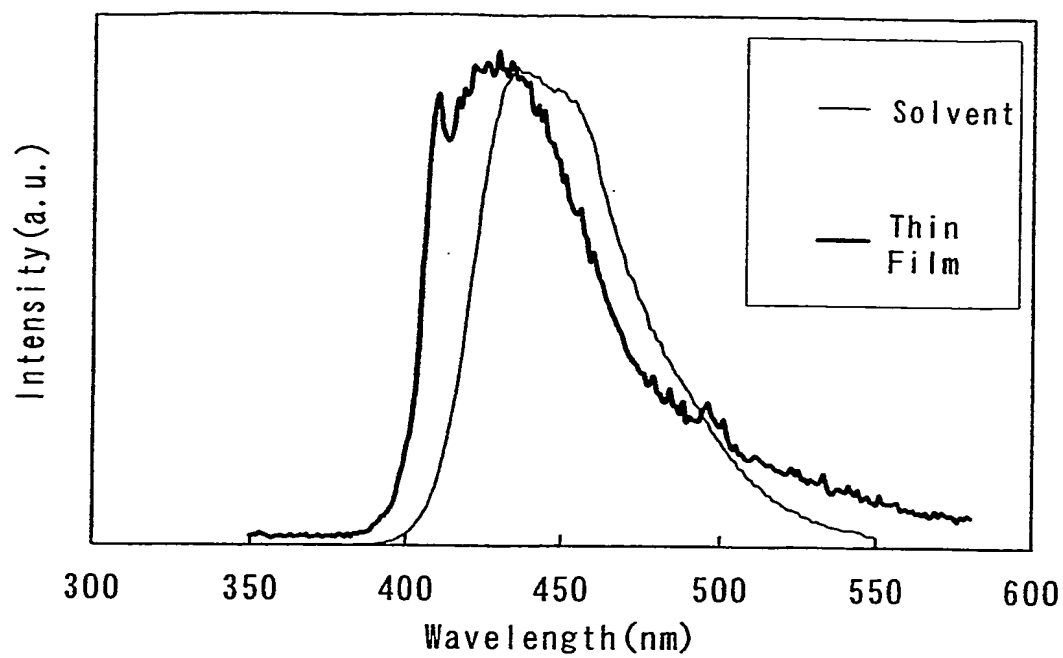


Fig. 6



7/17

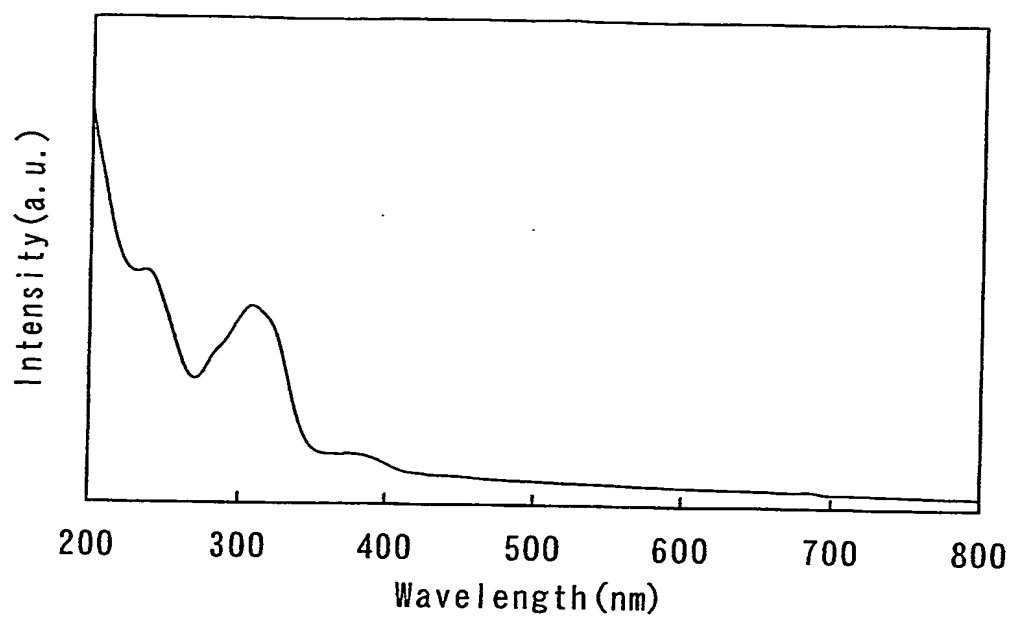


Fig. 7

8/17

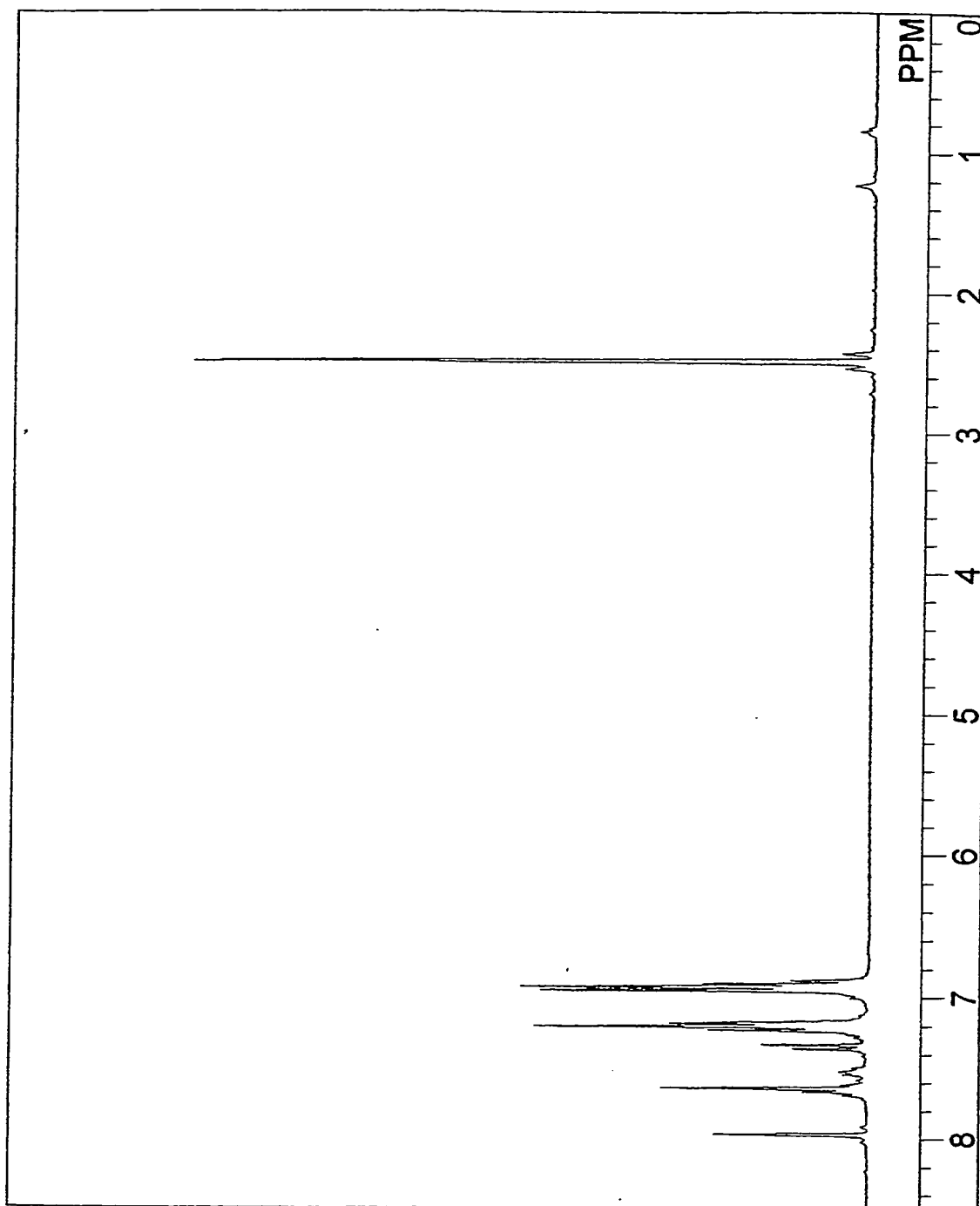


Fig. 8

9/17

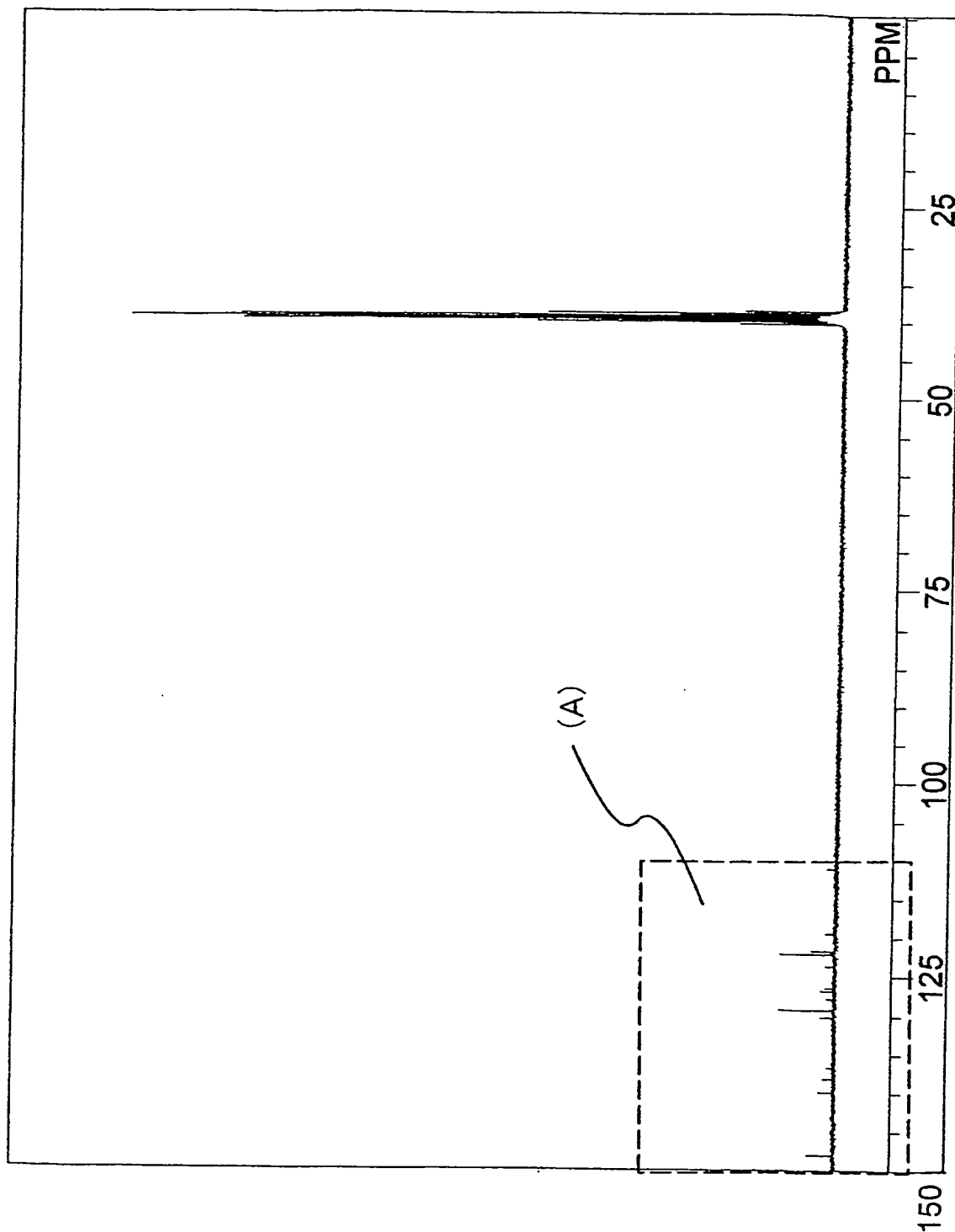


Fig. 9

10/17

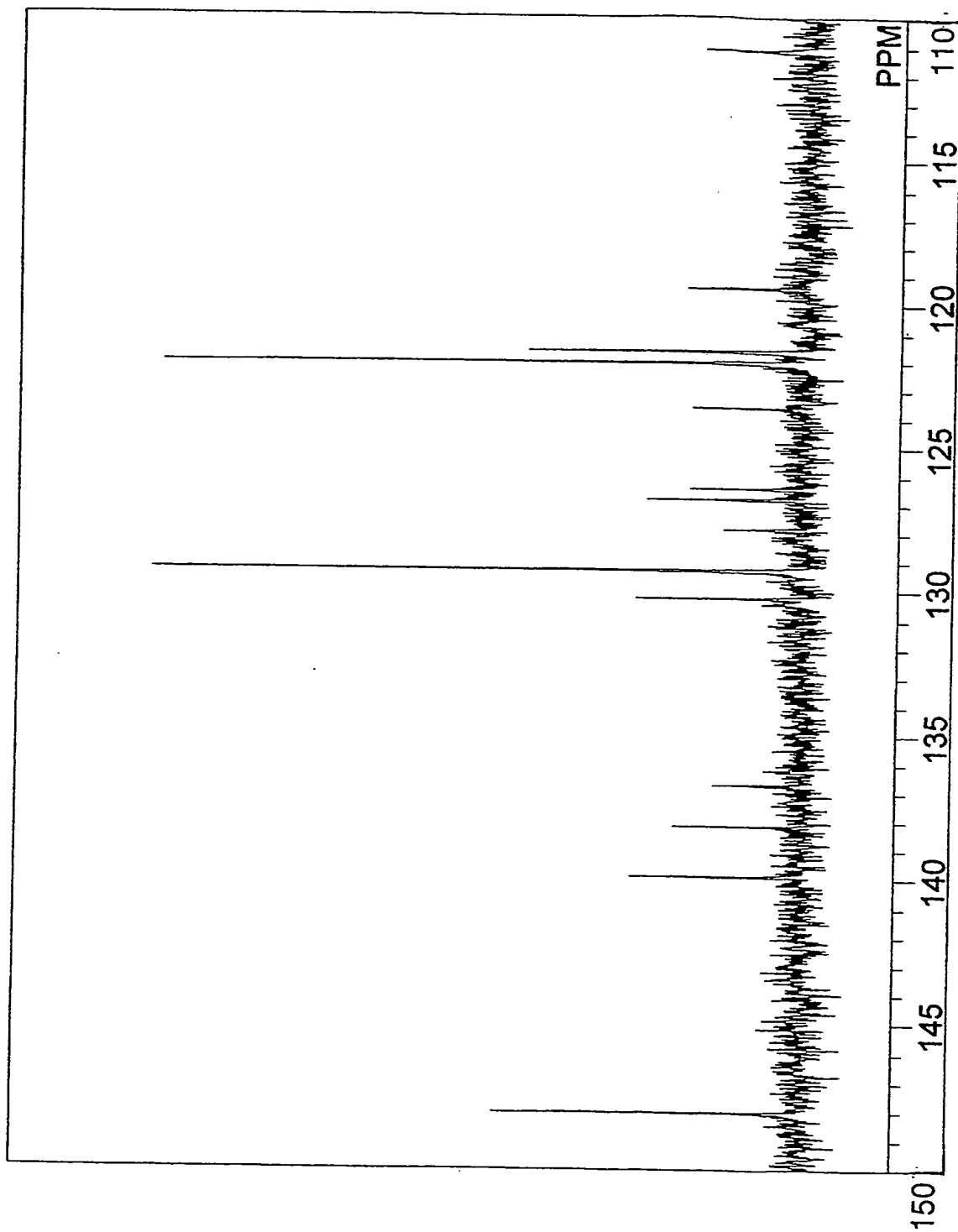


Fig. 10

11/17

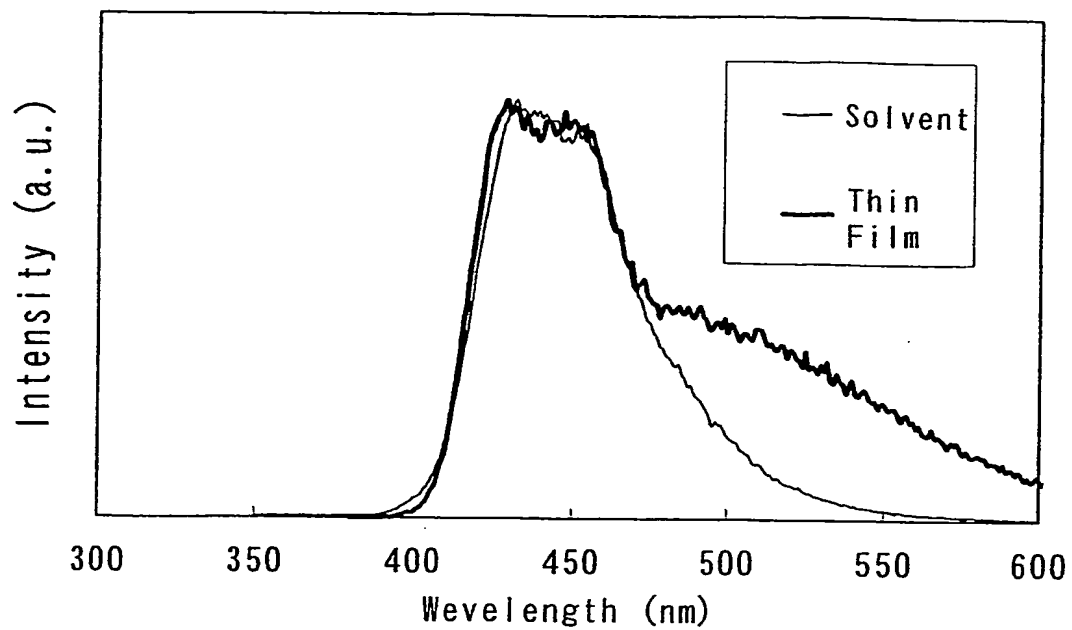


Fig. 11

12/17

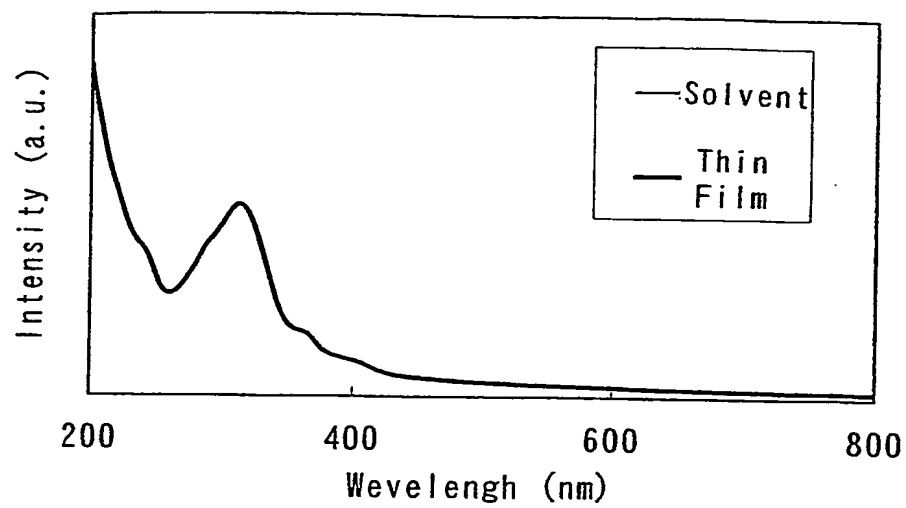


Fig. 12

13/17

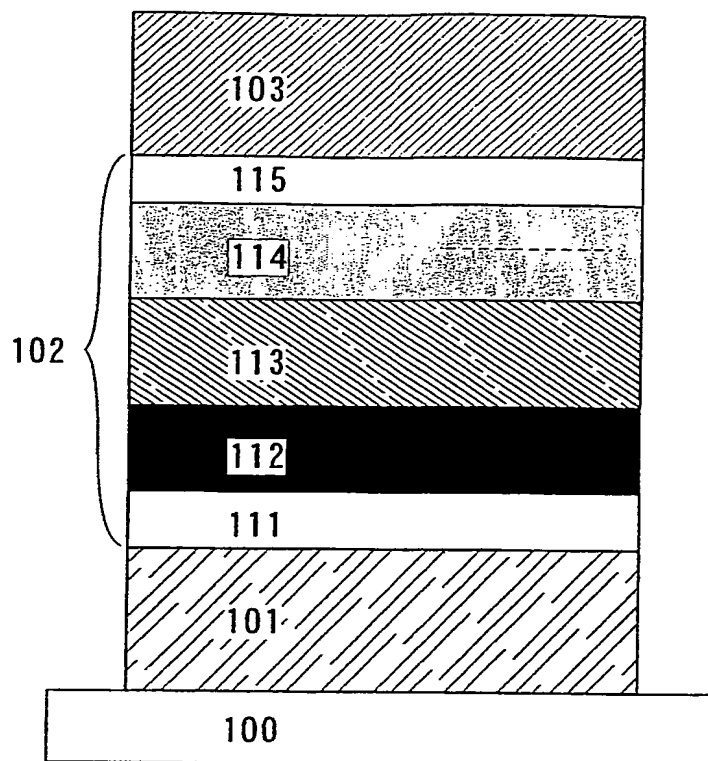


Fig. 13

14/17

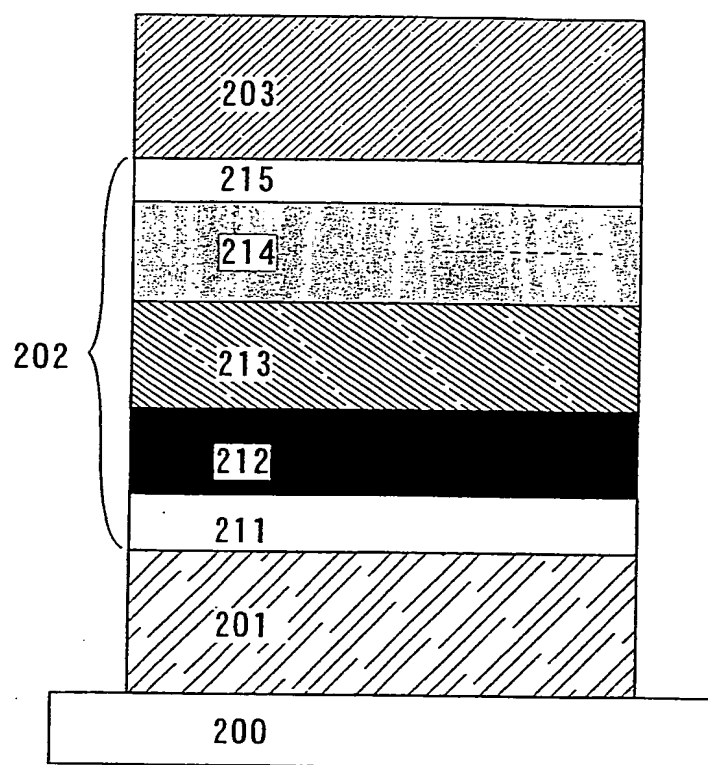


Fig. 14



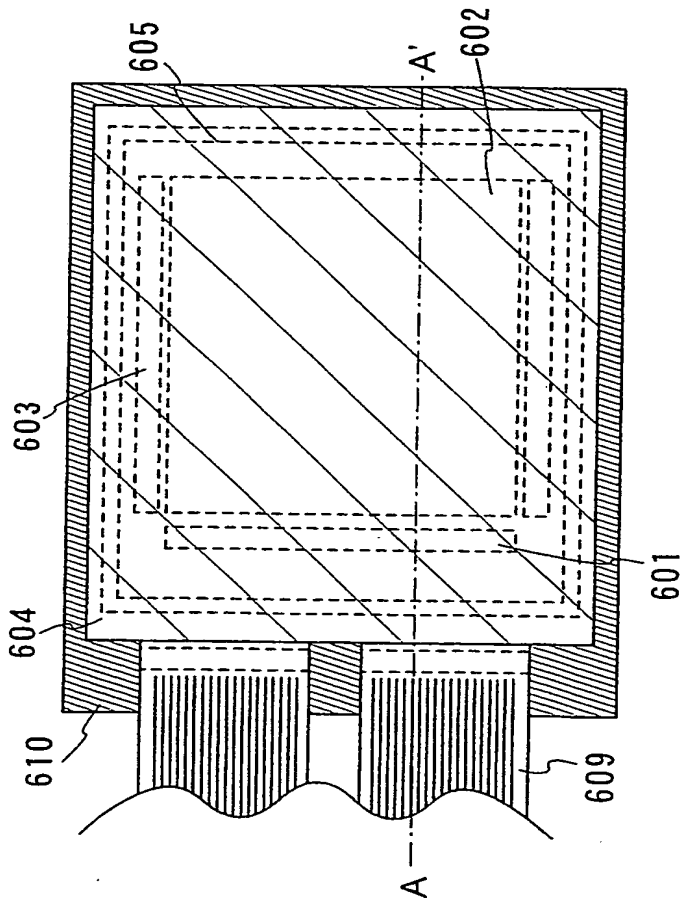


Fig. 15A

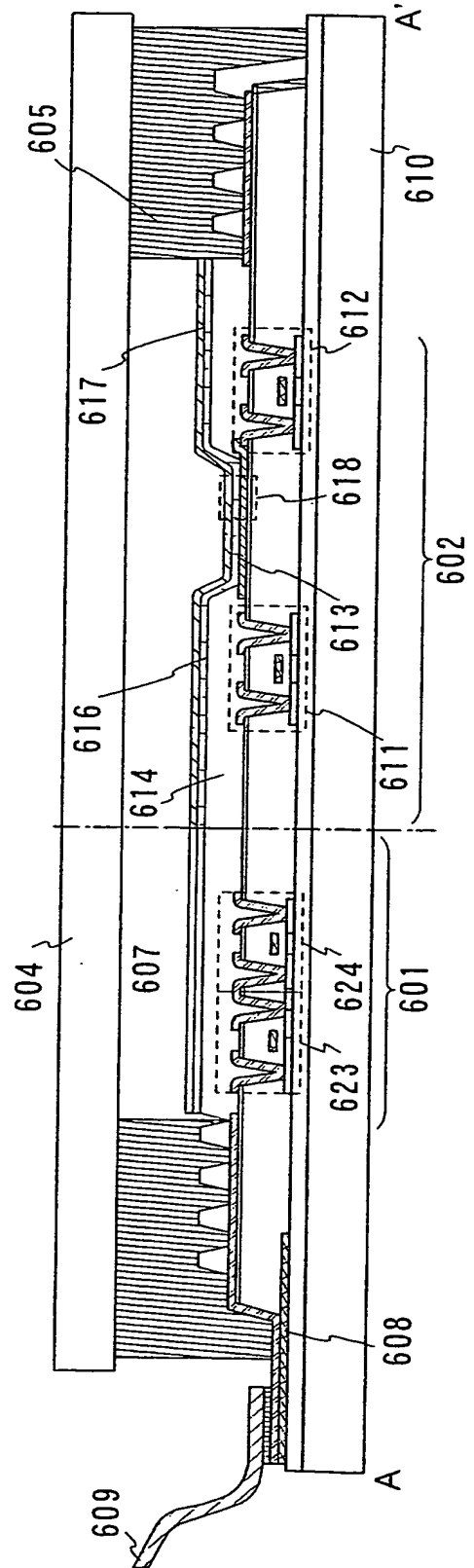


Fig. 15B

16/17

Fig. 16A

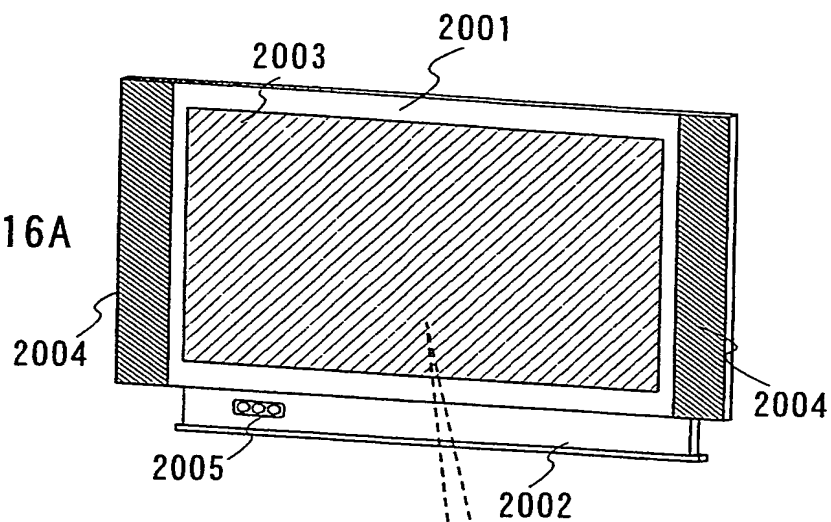


Fig. 16B

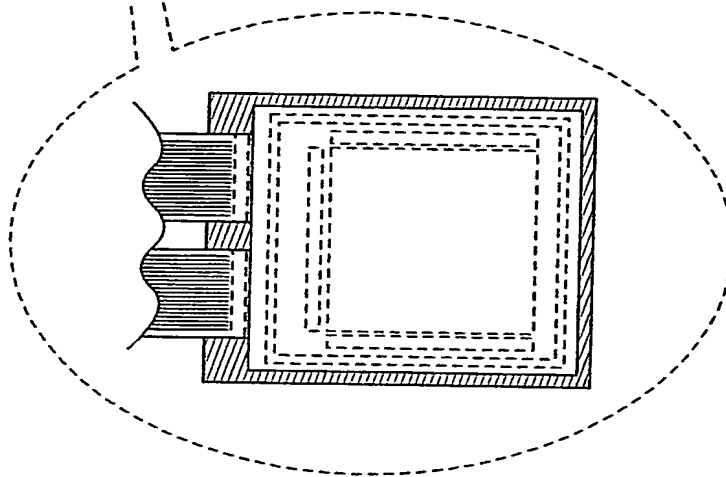
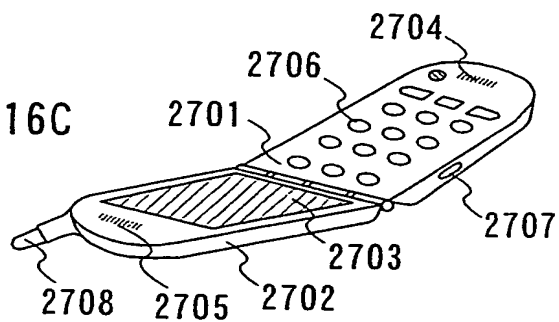


Fig. 16C



EXPLANATION OF SYMBOLS

10: substrate, 11: TFT, 12: TFT, 13: light-emitting element, 14: first electrode, 15: layer including a luminescent material, 16: second electrode, 17: wiring, 100: substrate, 101: first electrode, 102: layer including a luminescent material, 103: second electrode, 111: hole injecting layer, 112: hole transporting layer, 113: light-emitting layer, 114: electron transporting layer, 115: electron injecting layer, 200: substrate, 201: first electrode, 202: layer including a luminescent material, 203: second electrode, 211: hole injecting layer, 212: hole transporting layer, 213: light-emitting layer, 214: electron transporting layer, 215: electron injecting layer, 601: driver circuit portion, 602: pixel portion, 603: driver circuit portion, 604: sealing substrate, 605: sealing material, 607: space, 608: leading wiring, 609: FPC, 610: substrate, 611: switching TFT, 612: current controlling TFT, 613: first electrode, 614: insulator, 616: layer including a luminescent material, 617: second electrode, 618: light-emitting element, 623: n-channel TFT, 624: p-channel TFT, 2001: frame body, 2002: support, 2003: display portion, 2004: speaker portion, 2005: video input terminal, 2701: main body, 2702: frame body, 2703: display portion, 2704: voice input portion, 2705: voice output portion, 2706: operation key, 2707: external connection port, 2708: antenna

## INTERNATIONALSEARCHREPORT

International application No.

PCT/JP2004/016184

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07D209/88, C09K11/06, H05B33/22, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07D209/88, C09K11/06, H05B33/22, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Japanese Utility Model Gazette 1922-1996, Japanese Publication of Unexamined Utility Model Applications 1971-2004, Japanese Registered Utility Model Gazette 1994-2004, Japanese Gazette Containing the Utility Model 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CAPLUS (STN), CAOLD (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-279237 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 10.10.2001 see whole document & US 2002/037427 A1	1-8
X	ZHANG, Q. et al., Carbazole-based hole transporting materials for electroluminescent devices, Synthetic Metals, 4 April 2003, Vol.137, p.1111-1112	1-8
X	GRIGALEVICIUS, S. et al., 3,6-Di(N-diphenylamino)-9-phenylcarbazole and its methyl-substituted derivatives as novel hole-transporting amorphous molecular materials, Synthetic Metals, 2002, Vol.128, p.127-131	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07.01.2005

Date of mailing of the international search report

25.1.2005

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

AKI NAKAKI

Telephone No. +81-3-3581-1101 Ext. 3492

4P

9282

## INTERNATIONALSEARCHREPORT

International application No.

PCT/JP2004/016184

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GRIGALEVICIUS, S. et al., 3,6-Di(N-diphenylamino)-9-alkylcarbazoles : novel hole-transporting molecular glasses, Synthetic Metals, 2001, Vol.122, p.311-314	1
X	GRIGALEVICIUS, S. et al., Hole-transporting molecular glasses based on carbazole and diphenylamine moieties, Materials Chemistry and Physics, 2001, Vol.72, p.395-400	1
X	JP 2-183259 A (CANON K. K.) 17.07.1990 see whole document (Family:none)	1
X	JP 56-135448 A (XEROX CORP.) 22.10.1981 example IV & JP 59-46249 A & US 4764625 A & CA 1171431 A1	1